



PATENT

Attorney Docket No.: 47539.34

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:	Examiner:
Takeo Oshiba	John Goodrow
Serial No. 10/802,096	Art Unit: 1756
Filed: 03/15/2004	
Title: Image Forming Method	

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

DECLARATION UNDER 37 CFR § 1.131

We, Takeo Oshiba, Masao Asano and Hiroshi Yamazaki declare the following:

1. We conceived of or invented the subject matter of the claims in the application identified above at least by September 14, 2001.
2. We have attached a copy of the Japanese patent application under publication number JP 2003-84480A1, which corresponds to the above identified US patent application.
3. We have attached an English translation of the Japanese patent application publication number JP 2003-84480A1.
4. We have attached a declaration that the English translation is an accurate translation.

SAN FRANCISCO/179739.1

登録時刻 4月20日 2時16分

PATENT
Attorney Docket No.: 47539.34

5. We further declare that all statements made herein of our own knowledge are true and that all statements made upon information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code, and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issuing thereon.

By: Takeo Oshiba

Takeo Oshiba

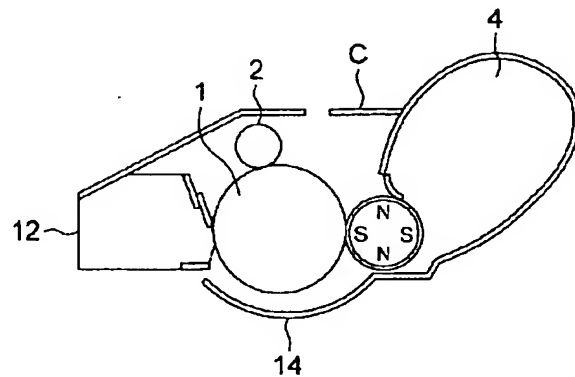
Executed on this 21 day of 4, 2006.By: Masao Asano

Masao Asano

Executed on this 25 day of 4, 2006.By: Hiroshi Yamazaki

and Hiroshi Yamazaki

Executed on this 21 day of 4, 2006.



【特許請求の範囲】

【請求項1】 円筒状の電子写真感光体上に形成された潜像を、トナーを含む現像剤により現像し、顕像化した後、転写材に転写し、該電子写真感光体上の残留トナーをクリーニング手段により除去する画像形成装置において、該電子写真感光体の内部に質量付加体を設けるとともに、前記トナーとして該トナーの50%体積粒径(D_v50)と50%個数粒径(D_p50)の比(D_v50/D_p50)が1.0~1.15、該トナーの体積粒径の大きい方からの累積75%体積粒径(D_v75)と、前記トナーの前記個数粒径の大きい方からの累積75%個数粒径(D_p75)の比(D_v75/D_p75)が1.0~1.20であり、全トナー中において、粒径が0.7×(D_p50)以下のトナーの個数が10個数%以下であるトナーを用いることを特徴とする画像形成装置。

【請求項2】 前記質量付加体は、少なくともその一部分が、もしくは、これを含む部材の一部分が、前記感光体内面に接触することを特徴とする請求項1に記載の画像形成装置。

【請求項3】 前記質量付加体が振動抑制材であることを特徴とする請求項1又は2に記載の画像形成装置。

【請求項4】 前記質量付加体が吸音材であることを特徴とする請求項1~3のいずれか1項に記載の画像形成装置。

【請求項5】 前記トナーの50%体積粒径(D_v50)が2~8μmであることを特徴とする請求項1~4のいずれか1項に記載の画像形成装置。

【請求項6】 前記トナーが少なくとも重合性単体を水系媒体中で重合せしめて得られる着色粒子から得られることを特徴とする請求項1~5のいずれか1項に記載の画像形成装置。

【請求項7】 前記トナーが少なくとも樹脂粒子を水系媒体中で塩析/融着させて得られる着色粒子から得られることを特徴とする請求項1~6のいずれか1項に記載の画像形成装置。

【請求項8】 前記トナーがスチレンー(メタ)アクリレート系樹脂であることを特徴とする請求項1~7のいずれか1項に記載の画像形成装置。

【請求項9】 前記クリーニング手段がポリウレタンのクリーニングブレードであることを特徴とする請求項1~8のいずれか1項に記載の画像形成装置。

【請求項10】 前記潜像形成に際して用いられる帯電手段が接触帯電であることを特徴とする請求項1~9のいずれか1項に記載の画像形成装置。

【請求項11】 前記接触帯電が帯電ローラであることを特徴とする請求項10に記載の画像形成装置。

【請求項12】 前記接触帯電が帯電ブレードであることを特徴とする請求項10に記載の画像形成装置。

【請求項13】 前記接触帯電が磁気ブラシ帯電である

ことを特徴とする請求項10に記載の画像形成装置。

【請求項14】 請求項1~13のいずれか1項に記載の画像形成装置を用いることを特徴とする画像形成方法。

【請求項15】 請求項1~13のいずれか1項に記載の画像形成装置に用いる電子写真感光体において、該電子写真感光体が電荷発生物質及び電荷輸送物質の少なくともいずれか一方が有機化合物を用いて構成された有機感光体であることを特徴とする電子写真感光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は複写機やプリンターに用いられる電子写真方式の画像形成装置、画像形成方法、及び該画像形成装置に用いられる電子写真感光体(以下、単に感光体とも云う)に関する。

【0002】

【従来の技術】電子写真方式の画像形成方法は近年のデジタル技術の進展により、デジタル方式の画像形成が主流と成ってきている。デジタル方式の画像形成方法は400dpi(2.54cm当たりのドット数)等の1画素の小さなドット画像を顕像化することを基本としており、これらの小さなドット画像を忠実に再現する高画質化技術が要求されている。

【0003】この高画質化技術の1つとして小粒径トナーやトナー粒子の粒度分布、及び形状の均一化が計られ、重合トナーを用いた電子写真用現像剤、或いは画像形成方法が提案されている。該重合トナーは原料モノマーを水系で均一に分散した後に重合させトナーを製造することから、トナーの粒度分布、及び形状が均一なトナーが得られる。しかし、これら小粒径トナーはトナー同士の凝集力が強く、又、感光体上に強固に付着することにより、クリーニング性が低下しやすく、ハーフトーンムラ、トナーフィルミング、ブレードめくれ等のクリーニング不良が起りやすく、実用化の上で困難な問題を起している。

【0004】また、小粒径化したトナーを用いた場合、現像初期とランニング後の画像の色差が大きくなりやすいという問題点が指摘されている。

【0005】一方、電子写真用感光体にドラム形状(円筒状)のものを採用すると、クリーニングブレードが感光体ドラム表面をスムーズに滑らずに跳びはねてビビリを起こしやすく、このビビリの発生により感光体ドラムが共鳴して不快音を発したり、ブレードが反転するブレードめくれといった不具合が往々にして発生する。特に小粒径のトナーを用い、円筒状の有機感光体を用いた場合は、トナーの感光体への付着力が高くなり、上記のようなクリーニングの問題が発生しやすい。この防止対策として、実開昭62-127567号、特開昭63-271388号、特開平2-118684号、同3-44689号、同3-45981号、同5-188671

号、同8-146686号、WO-00/49466等の如く、感光体ドラムの内部に充填材、振動抑制材料、吸収部材等を適用することが行われているが、小粒径トナーを用いた場合には、尚十分にこの問題を解決し得ていない。

【0006】又、感光体の帯電装置として、オゾンの発生が少ないローラ型やブレード型の部材を感光体に接触させて帯電する接触帯電装置を用いた場合は、これらの接触帯電装置の付加荷重により、更に、上記ビビリ現象等のクリーニングの問題が発生しやすい。即ち、クリーニングのビビリ現象に共鳴して、感光ドラムと帯電ローラとが振動し、異常音が発生するという問題点が指摘されている。これらの問題に対し、特開平5-35048号、同6-19377号、同5-333615号等の如く、感光体ドラム内部に各種挿入物の使用が試みられている。しかし、小粒径トナーを用いた場合に発生しやすいこれらのクリーニングや接触帯電のビビリ現象はまだ、十分には検討されていない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、小粒径トナーを用いて、クリーニング性が良好で、異常音の発生やブレードめくれが発生せず、且つ高画質の画像が得られる電子写真方式の画像形成装置、画像形成方法を提供することであり、該画像形成装置に用いられる電子写真感光体を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、下記の構成により達成された。

【0009】1. 円筒状の電子写真感光体上に形成された潜像を、トナーを含む現像剤により現像し、顕像化した後、転写材に転写し、該電子写真感光体上の残留トナーをクリーニング手段により除去する画像形成装置において、該電子写真感光体の内部に質量付加体を設けるとともに、前記トナーとして該トナーの50%体積粒径(Dv50)と50%個数粒径(Dp50)の比(Dv50/Dp50)が1.0~1.15、該トナーの体積粒径の大きい方からの累積75%体積粒径(Dv75)と、前記トナーの前記個数粒径の大きい方からの累積75%個数粒径(Dp75)の比(Dv75/Dp75)が1.0~1.20であり、全トナー中において、粒径が0.7×(Dp50)以下のトナーの個数が10個数%以下であるトナーを用いることを特徴とする画像形成装置。

【0010】2. 前記質量付加体は、少なくともその一部分が、もしくは、これを包含する部材の一部分が、前記感光体内面に接触することを特徴とする前記1に記載の画像形成装置。

【0011】3. 前記質量付加体が振動抑制材であることを特徴とする前記1又は2に記載の画像形成装置。

【0012】4. 前記質量付加体が吸音材であることを

特徴とする前記1~3のいずれか1項に記載の画像形成装置。

【0013】5. 前記トナーの50%体積粒径(Dv50)が2~8μmであることを特徴とする前記1~4のいずれか1項に記載の画像形成装置。

【0014】6. 前記トナーが少なくとも重合性単量体を水系媒体中で重合せしめて得られる着色粒子から得られることを特徴とする前記1~5のいずれか1項に記載の画像形成装置。

10 【0015】7. 前記トナーが少なくとも樹脂粒子を水系媒体中で塩析/融着させて得られる着色粒子から得られることを特徴とする前記1~6のいずれか1項に記載の画像形成装置。

【0016】8. 前記トナーがスチレンー(メタ)アクリレート系樹脂であることを特徴とする前記1~7のいずれか1項に記載の画像形成装置。

【0017】9. 前記クリーニング手段がポリウレタンのクリーニングブレードであることを特徴とする前記1~8のいずれか1項に記載の画像形成装置。

20 【0018】10. 前記潜像形成に際して用いられる帯電手段が接触帯電であることを特徴とする前記1~9のいずれか1項に記載の画像形成装置。

【0019】11. 前記接触帯電が帯電ローラであることを特徴とする前記10に記載の画像形成装置。

【0020】12. 前記接触帯電が帯電ブレードであることを特徴とする前記10に記載の画像形成装置。

【0021】13. 前記接触帯電が磁気ブラシ帯電であることを特徴とする前記10に記載の画像形成装置。

30 【0022】14. 前記1~13のいずれか1項に記載の画像形成装置を用いることを特徴とする画像形成方法。

【0023】15. 前記1~13のいずれか1項に記載の画像形成装置に用いる電子写真感光体において、該電子写真感光体が電荷発生物質及び電荷輸送物質の少なくともいずれか一方が有機化合物を用いて構成された有機感光体であることを特徴とする電子写真感光体。

【0024】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の如く、トナーの粒径や粒径分布を揃えたトナーを用いて、円筒状支持体の外周面に有機光導電層を有する電子写真用感光体を用いても、その内部に、質量付加体、例えば振動抑制材又は吸音材を挿入或いは充填することにより、ハーフトーンムラの如き画像ムラのない画像が得られ、高解像度、高画質、高耐久性を有する画像形成装置が得られる。

【0025】質量付加体

共振を吸収すべき振動抑制材料は、一般の機器に用いられている防振材料と同じく振動の伝播を防止する条件として広範囲にわたる弾性を有したり、共鳴周波数をずらすための質量を有することが要求される。従って、感光体ドラムの内部又は内面に設けられる振動抑制材料乃至

吸音材は、小片状等の重量物やドラム内面にできるだけ広い面で圧接したり、充填されたりする弾性材料であることが好ましい。

【0026】また、この振動抑制材料をドラム内面に止着する手段は、接着剤による貼着や、振動抑制材料それ自体の圧接による手段等があり、何れにしる確実に保持される形式のものが好ましい。

【0027】質量付加体としては振動抑制材、例えば金属片、木材や、ポリアセタール、ポリメチルメタクリレート、フッ素系、シリコン、ポリカーボネート、ポリフェニレンサルファイド等の樹脂や、SUS、真鍮等の金属の重量物が良い。

【0028】又、吸音材としては、例えば、グラスウール、ロックウール、ポリウレタン、ポリブタジエンゴム、ポリスチレン、スチレンブタジエンゴム、ニトリルブタジエンゴム、ポリアミド系エラストマー等の合成樹脂、合成ゴムや天然ゴム等の多孔質材、粘弾性材等も用いることができる。

【0029】質量付加体の重さは3g以上が良く、好ましくは5g以上60g以下が良い。又フランジ込みの感光体質量の3%以上、好ましくは5%以上60%以下が好ましい。

【0030】感光体ドラムの内部に、上述した質量付加体が挿入されている形態を示せば、例えば、図1は質量付加体が挿入された感光体ドラム1の一例の断面図である。内径とはほぼ同径の外径を有し、感光体ドラム1の内面に自己弾性で接触するポリウレタン製の薄板15が、感光体ドラム1に、帯電手段の有効帯電幅全域にわたって内包されている。

【0031】感光ドラム内部における配設位置に関しては、感光ドラムの長手方向端部に配設した場合でも良いし、中央部に配設した場合でも良い。また感光ドラム内面に接触しているのが好ましく、効果的に振動を抑制でき、これに起因する帯電音の発生を抑えることができる。

【0032】本発明の画像形成方法に係るトナーについて説明する。本発明者らは、小粒径化（本発明では、トナー粒子の粒径が2～10μmの大きさのものを小粒径トナーという）されたトナーを用いる従来公知の画像形成方法の問題点を鋭意検討した結果、小粒径化されたトナーでは粒子間で、現像性やクリーニング性に差異がでやすいこと、さらに感光体への付着力の差異が拡大しやすいことが判った。

【0033】また、小粒径トナーにおいては、トナー間の現像性差及び付着量差が小粒径化するに従って増大することを見出した。この現象が起こるメカニズム自体は明確ではないが、大粒径のトナーの場合ではトナー間の感光体に対する付着力の差異が拡大されないが、小粒径化するに従い、トナー自体のもともと保有する感光体の付着力が大きくなり、粒子間の差異が拡大するのではと

推定した。

【0034】そこで、検討の結果、小粒径化されたトナーの粒度分布とクリーニング時の異常音やクリーニング性との関係を検討し、トナーを特定の粒度分布に構成し、該トナーと質量付加体を有する感光体を併用することにより、前記したクリーニング時の異常音やクリーニング性を改善できることを見出した。

【0035】即ち、本発明者等は、単に付着力の大きな小粒径成分の存在量を低減するのではなく、全トナーでのトナー粒径の中央値である50%粒径に着目し、その粒径から乖離している小粒径成分を分析するにあたり、トナーの体積粒径の大きな粒径側から、個数粒径の大きな粒径側から、各々、累計した75%頻度の粒径に注目した。

【0036】以上から、請求項1に記載のように、トナーの50%体積粒径(Dv50)と50%個数粒径(Dp50)の比(Dv50/Dp50)が1.0～1.15、該トナーの体積粒径の大きい方からの累積75%体積粒径(Dv75)と、前記トナーの前記個数粒径の大きい方からの累積75%個数粒径(Dp75)の比(Dv75/Dp75)が1.0～1.20であり、全トナー中において、粒径が0.7×(Dp50)以下のトナーの個数が10%以下であり、且つ、内部に質量付加体を有する円筒状の電子写真感光体を用いることにより、本発明を完成するに至った。

【0037】本発明に係るトナーについて説明する。まず、本発明に係るトナーの体積粒径、個数粒径及び、前記体積粒径と前記個数粒径との比について説明する。

【0038】本発明に記載の効果を得る観点から、本発明に係るトナーは、粒径分布として単分散であることが好ましく、50%体積粒径(Dv50)と50%個数粒径(Dp50)の比(Dv50/Dp50)が1.0～1.15であることが必要であるが、好ましくは1.0～1.13である。

【0039】また、転写性や現像性の変動幅を抑制するためには、トナーの大きい方からの累積75%体積粒径(Dv75)と75%個数粒径(Dp75)の比(Dv75/Dp75)が1.0～1.20であることが必要であるが、好ましくは、1.1～1.19である。さらに、全トナー中において、粒径が0.7×(Dp50)以下のトナーの個数が10%以下であることが必要であるが、好ましくは、5～9%である。

【0040】本発明に係るトナーの50%体積粒径(Dv50)は2～8μmが好ましく、更に、好ましくは3～7μmである。また、本発明に係るトナーの50%個数粒径(Dp50)は、2～7.5μmが好ましく、更に好ましくは、2.5～7μmである。この範囲とすることにより、本発明の効果をより顕著に発揮することができる。

【0041】ここで、大きい方からの累積75%体積粒

径(Dv75)或いは累積75%個数粒径(Dp75)とは、粒径の大きな方からの頻度を累積し、全体積の和或いは個数の和に対して、それぞれが75%を示す粒径分布部位の体積粒径或いは個数粒径で表す。

【0042】本発明において、50%体積粒径(Dv50)、50%個数粒径(Dp50)、累積75%体積粒径(Dv75)、累積75%個数粒径(Dp75)等は、コールターカウンターTA-II型或いはコールターマルチサイザー(コールター社製)で測定することが出来る。

【0043】感光体は円筒状の導電性支持体上に感光層を有し、且つ支持体内部に質量付加体を有する。上記トナーと質量付加体の電子写真感光体を組み合わせること、クリーニング時の異常音やブレードめくれを顕著に改善することができる。

【0044】本発明に係る静電荷像現像用トナーの構成成分、トナーの構成成分である結着樹脂の成分、その製造などについて説明する。

【0045】本発明に係るトナーは着色剤、結着樹脂などを少なくとも含有するが、前記トナーは、粉碎・分級工程を経て製造してもよく、下記に示すような重合性単量体を重合して得た樹脂粒子を用いてトナーを作製する、いわゆる重合法で製造してもよい。重合法を用いてトナーを製造する場合には樹脂粒子を塩析/融着する工程を有する製造方法が特に好ましい。

【0046】重合法に用いられる重合性単量体としては、ラジカル重合性単量体を構成成分として用い、必要に応じて架橋剤を使用することができる。また、以下の酸性基を有するラジカル重合性単量体または塩基性基を有するラジカル重合性単量体を少なくとも1種類含有させることが好ましい。

【0047】(1)ラジカル重合性単量体
ラジカル重合性単量体成分としては、特に限定されるものではなく従来公知のラジカル重合性単量体を用いることができる。また、要求される特性を満たすように、1種または2種以上のものを組み合わせて用いることができる。

【0048】具体的には、芳香族系ビニル単量体、(メタ)アクリル酸エステル系単量体、ビニルエステル系単量体、ビニルエーテル系単量体、モノオレフィン系単量体、ジオレフィン系単量体、ハロゲン化オレフィン系単量体等が挙げられる。

【0049】芳香族系ビニル単量体としては、例えば、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-フェニルスチレン、p-クロロスチレン、p-エチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレン、2,4-ジメチル

スチレン、3,4-ジクロロスチレン等のスチレン系単量体およびその誘導体が挙げられる。

【0050】(メタ)アクリル酸エステル系単量体としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、β-ヒドロキシアクリル酸エチル、γ-アミノアクリル酸プロピル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル等が挙げられる。

【0051】ビニルエステル系単量体としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル等が挙げられる。

【0052】ビニルエーテル系単量体としては、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニルフェニルエーテル等が挙げられる。

【0053】モノオレフィン系単量体としては、エチレン、プロピレン、イソブチレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン等が挙げられる。

【0054】ジオレフィン系単量体としては、ブタジエン、イソブレン、クロロブレン等が挙げられる。

【0055】ハロゲン化オレフィン系単量体としては、塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル等が挙げられる。

【0056】(2)架橋剤

架橋剤としては、トナーの特性を改良するためにラジカル重合性架橋剤を添加しても良い。ラジカル重合性架橋剤としては、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ジビニルエーテル、ジエチレングリコールメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、フタル酸ジアリル等の不飽和結合を2個以上有するものが挙げられる。

【0057】(3)酸性基を有するラジカル重合性単量体または塩基性基を有するラジカル重合性単量体
酸性基を有するラジカル重合性単量体または塩基性基を有するラジカル重合性単量体としては、例えば、カルボキシル基を有する重合性単量体、スルホン酸基を有する重合性単量体、第1級アミン、第2級アミン、第3級アミン、第4級アンモニウム塩等のアミン系の重合性単量体が挙げられる。

【0058】カルボキシル基を有する重合性単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、マレイン酸モノブチルエステル、マレイン酸モノオクチルエステル等が挙げられる。

【0059】スルホン酸基を有する重合性単量体としては、スチレンスルホン酸、アリルスルホコハク酸、アリ

ルスルホコハク酸オクチル等が挙げられる。

【0060】これらは、ナトリウムやカリウム等のアルカリ金属塩あるいはカルシウムなどのアルカリ土類金属塩の構造であってもよい。

【0061】塩基性基を有するラジカル重合性単量体としては、アミン系の化合物があげられ、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、および上記4化合物の4級アンモニウム塩、3-ジメチルアミノフェニルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-メタクリルオキシプロピルトリメチルアンモニウム塩、アクリルアミド、N-ブチルアクリルアミド、N、N-ジブチルアクリルアミド、ビベリルアクリルアミド、メタクリルアミド、N-ブチルメタクリルアミド、N-オクタデシルアクリルアミド；ビニルピリジン、ビニルピロリドン；ビニルN-メチルピリジニウムクロリド、ビニルN-エチルピリジニウムクロリド、N、N-ジアリルメチルアンモニウムクロリド、N、N-ジアリルエチルアンモニウムクロリド等を挙げることができる。

【0062】本発明に用いられるラジカル重合性単量体としては、酸性基を有するラジカル重合性単量体または塩基性基を有するラジカル重合性単量体が単量体全体の0.1～15質量%使用することが好ましく、ラジカル重合性架橋剤はその特性にもよるが、全ラジカル重合性単量体に対して0.1～10質量%の範囲で使用することが好ましい。

【0063】〔連鎖移動剤〕分子量を調整することを目的として、一般的に用いられる連鎖移動剤を用いることができる。連鎖移動剤としては、特に限定されるものではなく例えばオクチルメルカブタン、ドデシルメルカブタン、tert-ドデシルメルカブタン、n-オクチル-3-メルカプトプロピオン酸エステル、四臭化炭素およびスチレンダイマー等が使用される。

【0064】〔重合開始剤〕本発明に用いられるラジカル重合開始剤は水溶性であれば適宜使用が可能である。例えば過硫酸塩（過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等）、アゾ系化合物（4,4'-アゾビス4-シアノ吉草酸及びその塩、2,2'-アゾビス（2-アミノプロパン）塩等）、パーオキシド化合物等が挙げられる。

【0065】更に上記ラジカル性重合開始剤は、必要に応じて還元剤と組み合わせレドックス系開始剤とする事が可能である。レドックス系開始剤を用いる事で、重合活性が上昇し重合温度の低下が図れ、更に重合時間の短縮が期待できる。

【0066】重合温度は、重合開始剤の最低ラジカル生成温度以上であればどの温度を選択しても良いが例えば50℃から90℃の範囲が用いられる。但し、常温開始の重合開始剤、例えば過酸化水素-還元剤（アスコルビン酸等）の組み合わせを用いる事で、室温またはそれ以

上の温度で重合する事も可能である。

【0067】〔界面活性剤〕前述のラジカル重合性単量体を使用して重合を行うためには、界面活性剤を使用して水系媒体中に油滴分散を行う必要がある。この際に使用することのできる界面活性剤としては特に限定されるものではないが、下記のイオン性界面活性剤を好適なものとして挙げる事ができる。

【0068】イオン性界面活性剤としては、スルホン酸塩（ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アリールアルキルポリエーテルスルホン酸ナトリウム、3,3-ジスルホンジフェニル尿素-4,4-ジアゾ-ビス-アミノ-8-ナフトール-6-スルホン酸ナトリウム、オルト-カルボキシベンゼン-アゾ-ジメチルアニリン、2,2,5,5-テトラメチルトリフェニルメタン-4,4-ジアゾ-ビス-β-ナフトール-6-スルホン酸ナトリウム等）、硫酸エステル塩（ドデシル硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム等）、脂肪酸塩（オレイン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、カプリン酸ナトリウム、カプリル酸ナトリウム、カプロン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム等）が挙げられる。

【0069】また、ノニオン性界面活性剤も使用することができる。具体的には、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリブチレンオキシドとポリエチレンオキシドの組み合わせ、ポリエチレングリコールと高級脂肪酸とのエステル、アルキルフェノールポリエチレンオキシド、高級脂肪酸とポリエチレングリコールのエステル、高級脂肪酸とポリプロピレンオキシドのエステル、ソルビタンエステル等をあげることができる。

【0070】本発明において、これらは、主に乳化重合時の乳化剤として使用されるが、他の工程または使用目的で使用してもよい。

【0071】〔着色剤〕着色剤としては無機顔料、有機顔料、染料を挙げることができる。

【0072】無機顔料としては、従来公知のものを用いることができる。具体的な無機顔料を以下に例示する。

【0073】黒色の顔料としては、例えば、ファーネスブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、ランプブラック等のカーボンブラック、更にマグネタイト、フェライト等の磁性粉も用いられる。

【0074】これらの無機顔料は所望に応じて単独または複数を選択併用する事が可能である。また顔料の添加量は重合体に対して2～20質量%であり、好ましくは3～15質量%が選択される。

【0075】磁性トナーとして使用する際には、前述のマグネタイトを添加することができる。この場合には所定の磁気特性を付与する観点から、トナー中に20～6

0質量%添加することが好ましい。

【0076】有機顔料及び染料としても従来公知のものをを用いることができる。具体的な有機顔料及び染料を以下に例示する。

【0077】マゼンタまたはレッド用の顔料としては、C. I. ピグメントレッド2、C. I. ピグメントレッド3、C. I. ピグメントレッド5、C. I. ピグメントレッド6、C. I. ピグメントレッド7、C. I. ピグメントレッド15、C. I. ピグメントレッド16、C. I. ピグメントレッド48:1、C. I. ピグメントレッド53:1、C. I. ピグメントレッド57:1、C. I. ピグメントレッド122、C. I. ピグメントレッド123、C. I. ピグメントレッド139、C. I. ピグメントレッド144、C. I. ピグメントレッド149、C. I. ピグメントレッド166、C. I. ピグメントレッド177、C. I. ピグメントレッド178、C. I. ピグメントレッド222等が挙げられる。

【0078】オレンジまたはイエロー用の顔料としては、C. I. ピグメントオレンジ31、C. I. ピグメントオレンジ43、C. I. ピグメントイエロー12、C. I. ピグメントイエロー13、C. I. ピグメントイエロー14、C. I. ピグメントイエロー15、C. I. ピグメントイエロー17、C. I. ピグメントイエロー93、C. I. ピグメントイエロー94、C. I. ピグメントイエロー138、C. I. ピグメントイエロー180、C. I. ピグメントイエロー185、C. I. ピグメントイエロー155、C. I. ピグメントイエロー156等が挙げられる。

【0079】グリーンまたはシアン用の顔料としては、C. I. ピグメントブルー15、C. I. ピグメントブルー15:2、C. I. ピグメントブルー15:3、C. I. ピグメントブルー16、C. I. ピグメントブルー60、C. I. ピグメントグリーン7等が挙げられる。

【0080】また、染料としてはC. I. ソルベントレッド1、同49、同52、同58、同63、同111、

同122、C. I. ソルベントイエロー19、同44、同77、同79、同81、同82、同93、同98、同103、同104、同112、同162、C. I. ソルベントブルー25、同36、同60、同70、同93、同95等を用いる事ができ、またこれらの混合物も用いる事ができる。

【0081】これらの有機顔料及び染料は所望に応じて単独または複数を選択併用する事が可能である。また顔料の添加量は重合体に対して2〜20質量%であり、好ましくは3〜15質量%が選択される。

【0082】着色剤は表面改質して使用することもできる。その表面改質剤としては、従来公知のものをを使用することができ、具体的にはシランカップリング剤、チタンカップリング剤、アルミニウムカップリング剤等が好ましく用いることができる。

【0083】本発明に係るトナーは離型剤を併用してもよく、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレンなどの低分子量ポリオレフィンワックス、パラフィンワックス、フィッシュアトロブッシュワックス、エステルワックス等を離型剤として使用することが出来る。また、本発明においては、下記一般式(1)で示されるエステルワックスを好ましく用いることが出来る。

【0084】一般式(1)



式中、nは1〜4の整数を表すが、好ましくは2〜4であり、さらに好ましくは3〜4、特に好ましくは4である。

【0085】 R_1 、 R_2 は置換基を有しても良い炭化水素基を示す。

R_1 : 炭素数=1〜40、好ましくは1〜20、更に好ましくは2〜5

R_2 : 炭素数=1〜40、好ましくは13〜29、更に好ましくは12〜25

以下に、本発明に係るエステル基を有する結晶性化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

【0086】

【化1】

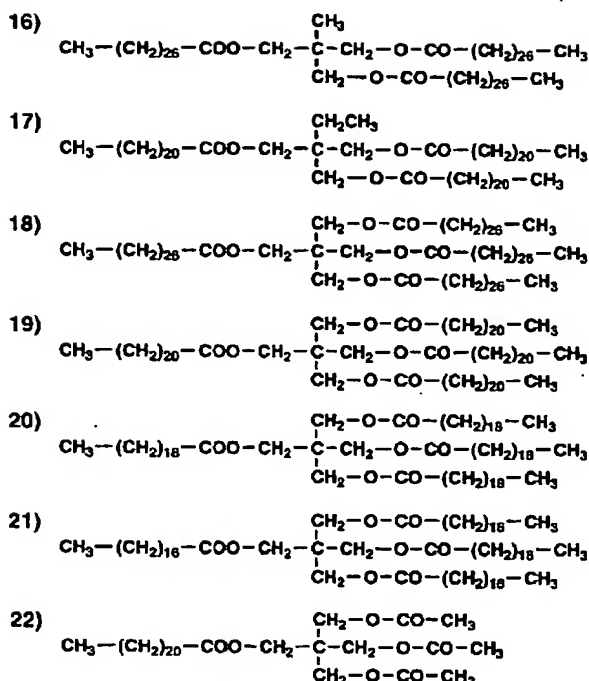
13

14

- 1) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{17}-\text{CH}_3$
- 2) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{18}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{17}-\text{CH}_3$
- 3) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{21}-\text{CH}_3$
- 4) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{18}-\text{CH}_3$
- 5) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_6-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{20}-\text{CH}_3$
- 6)
$$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{20}-\text{CH}_3$$
- 7)
$$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{22}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3$$
- 8)
$$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{22}-\text{COO}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{| \text{C} }}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3$$
- 9)
$$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{26}-\text{COO}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{| \text{C} }}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3$$
- 10)
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \end{array}$$
- 11)
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \end{array}$$
- 12)
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \end{array}$$
- 13)
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \end{array}$$
- 14)
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \end{array}$$
- 15)
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \end{array}$$

15

16



【0088】これらエステルワックスは、樹脂粒子中に含有され、樹脂粒子を融着させて得られるトナーに良好な定着性（画像支持体に対する接着性）を付与する機能を有する。

【0089】本発明に用いられる離型剤の添加量は、トナー全体に1～30質量%が好ましく、更に好ましくは2～20質量%であり、更に好ましくは3～15質量%である。また、本発明のトナーは、上記の重合性単量体中に前記離型剤を溶解させたものを水中に分散し、重合させ、樹脂粒子中に離型剤として上記のようなエステル系化合物を内包させた粒子を形成させ、着色剤粒子とともに塩析／融着する工程を経て作製されたトナーが好ましい。

【0090】本発明に係るトナーは、着色剤、離型剤以外にトナー用材料として種々の機能を付与することのできる材料を加えてもよい。具体的には荷電制御剤等が挙げられる。これらの成分は前述の塩析／融着段階で樹脂粒子と着色剤粒子と同時に添加し、トナー中に包含する方法、樹脂粒子自体に添加する方法等種々の方法で添加することができる。

【0091】荷電制御剤も同様に種々の公知のもので、且つ水中に分散することができるものを使用することができる。具体的には、ニグロシン系染料、ナフテン酸または高級脂肪酸の金属塩、アルコキシル化アミン、第4級アンモニウム塩化合物、アゾ系金属錯体、サリチル酸金属塩あるいはその金属錯体等が挙げられる。

【0092】本発明に係るトナーに用いられる外添剤について説明する。本発明に係るトナーには、流動性、帯

電性の改良およびクリーニング性の向上などの目的で、いわゆる外添剤を添加して使用することができる。これら外添剤としては特に限定されないが、種々の無機微粒子、有機微粒子及び滑剤を使用することができる。

【0093】無機微粒子としては、従来公知のものを使用することができる。具体的には、シリカ、チタン、アルミナ微粒子等が好ましく用いることができる。これら無機微粒子としては疎水性のものが好ましい。具体的には、シリカ微粒子として、例えば日本アエロジル社製の市販品R-805、R-976、R-974、R-972、R-812、R-809、ヘキスト社製のHVK-2150、H-200、キャボット社製の市販品TS-720、TS-530、TS-610、H-5、MS-5等が挙げられる。

【0094】チタン微粒子としては、例えば、日本アエロジル社製の市販品T-805、T-604、テイカ社製の市販品MT-100S、MT-100B、MT-500BS、MT-600、MT-600SS、JA-1、富士チタン社製の市販品TA-300SI、TA-500、TAF-130、TAF-510、TAF-510T、出光興産社製の市販品IT-S、IT-OA、IT-OB、IT-OC等が挙げられる。

【0095】アルミナ微粒子としては、例えば、日本アエロジル社製の市販品RFY-C、C-604、石原産業社製の市販品TTO-55等が挙げられる。

【0096】また、有機微粒子としては数平均一次粒子径が10～2000nm程度の球形の有機微粒子を使用することができる。このものとしては、スチレンやメチ

ルメタクリレートなどの単独重合体やこれらの共重合体を使用することができる。

【0097】滑剤には、例えばステアリン酸の亜鉛、アルミニウム、銅、マグネシウム、カルシウム等の塩、オレイン酸の亜鉛、マンガン、鉄、銅、マグネシウム等の塩、バルミチン酸の亜鉛、銅、マグネシウム、カルシウム等の塩、リノール酸の亜鉛、カルシウム等の塩、リシノール酸の亜鉛、カルシウムなどの塩等の高級脂肪酸の金属塩が挙げられる。

【0098】これら外添剤の添加量は、トナーに対して0.1～5質量%が好ましい。外添剤の添加方法としては、タービュラーミキサー、ヘンシエルミキサー、ナウターミキサー、V型混合機などの種々の公知の混合装置が挙げられる。

【0099】本発明に係る静電荷像現像用トナーの製造方法について説明する。

《製造工程》本発明のトナーは、離型剤を溶解した上記記載のような重合性単量体または重合性単量体溶液を水系媒体中に分散し、ついで重合法により離型剤を内包した樹脂粒子を調整する工程、前記樹脂粒子分散液を用いて水系媒体中で樹脂粒子を融着させる工程、得られた粒子を水系媒体中より濾過し界面活性剤などを除去する洗浄工程、得られた粒子を乾燥させる工程、さらに乾燥させて得られた粒子に外添剤などを添加する外添剤添加工程などから構成される重合法で製造することが好ましい。ここで樹脂粒子としては着色された粒子であってもよい。また、非着色粒子を樹脂粒子として使用することもできる、この場合には、樹脂粒子の分散液に着色剤粒子分散液などを添加した後に水系媒体中で融着させることで着色粒子とすることができる。

【0100】特に、融着の方法としては、重合工程によって生成された樹脂粒子を用いて塩析／融着する方法が好ましい。また、非着色の樹脂粒子を使用した場合には、樹脂粒子と着色剤粒子を水系媒体中で塩析／融着させることができる。

【0101】また、着色剤や離型剤に限らず、トナーの構成要素である荷電制御剤等も本工程で粒子として添加することができる。

【0102】なお、ここで水系媒体とは主成分として水からなるもので、水の含有量が50質量%以上であるものを示す。水以外のものとしては、水に溶解する有機溶媒を挙げることができ、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフランなどをあげることができる。好ましくは樹脂を溶解しない有機溶媒である、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノールのようなアルコール系有機溶媒が特に好ましい。

【0103】本発明での好ましい重合法としては、モノマー中に離型剤を溶解したモノマー溶液を臨界ミセル濃度以下の界面活性剤を溶解させた水系媒体中に機械的エ

ネルギーによって油滴分散させた分散液に、水溶性重合開始剤を加え、ラジカル重合させる方法をあげることができる。この場合、モノマー中に油溶性の重合開始剤を加えて使用してもよい。

【0104】この油滴分散を行うための分散機としては特に限定されるものではないが、例えばクレアミックス、超音波分散機、機械式ホモジナイザー、マントンゴーリンや圧力式ホモジナイザー等をあげることができる。

【0105】着色剤自体は表面改質して使用してもよい。着色剤の表面改質法は、溶媒中に着色剤を分散し、その中に表面改質剤を添加した後昇温し反応を行う。反応終了後、ろ過し同一の溶媒で洗浄ろ過を繰り返し乾燥させ表面改質剤で処理された顔料を得る。

【0106】着色剤粒子は着色剤を水系媒体中に分散して調製される方法がある。この分散は、水中で界面活性剤濃度を臨界ミセル濃度(CMC)以上にした状態で行われることが好ましい。

【0107】顔料分散時の分散機は特に限定されないが、好ましくはクレアミックス、超音波分散機、機械的ホモジナイザー、マントンゴーリンや圧力式ホモジナイザー等の加圧分散機、サンドグラインダー、ゲッツマンミルやダイヤモンドファインミル等の媒体型分散機が挙げられる。

【0108】ここで使用される界面活性剤は、前述の界面活性剤を使用することができる。塩析／融着を行う工程は、樹脂粒子及び着色剤粒子とが存在している水中にアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩等からなる塩析剤を臨界凝集濃度以上の凝集剤として添加し、ついで樹脂粒子のガラス転移点以上に加熱することで塩析を進行させると同時に融着を行う工程である。

【0109】ここで、塩析剤であるアルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩は、アルカリ金属として、リチウム、カリウム、ナトリウム等が挙げられ、アルカリ土類金属として、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムなどが挙げられ、好ましくはカリウム、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム、バリウムが挙げられる。また塩を構成するものとしては、塩素塩、臭素塩、沃素塩、炭酸塩、硫酸塩等が挙げられる。

【0110】トナーの粒径分布を達成するための方法としては特に限定されないが、例えば分級などの手法による制御や会合時における温度や時間、さらには会合を終了させるための停止方法の制御などの手法を使用することができる。

【0111】特に好ましい製造方法として、水中での会合時間、会合温度、停止速度などを制御する方法をあげることができる。すなわち、塩析／融着で行う場合、塩析剤を添加した後に放置する時間をできるだけ短くすることが好ましい。この理由として明確ではないが、塩析した後の放置時間によって、粒子の凝集状態が変動し、

粒径分布が不安定になったり、融着させたトナーの表面性が変動したりする問題が発生する。この塩析剤を添加する温度は特に限定されない。

【0112】本発明では、樹脂粒子の分散液をできるだけ速やかに昇温し、樹脂粒子のガラス転移温度以上に加熱する方法を使用することが好ましい。この昇温までの時間としては30分未満、好ましくは10分未満である。さらに、昇温を速やかに行う必要があるが、昇温速度としては、1℃/分以上が好ましい。上限としては特に明確では無いが、急速な塩析／融着の進行により粗大粒子の発生を抑制する観点で、15℃/分以下が好ましい。特に好ましい形態としては、塩析／融着をガラス転移温度以上になった時点でも継続して進行させる方法をあげることができる。この方法とすることで、粒子の成長とともに融着が効果的に進行させることができ、最終的なトナーとしての耐久性を向上することができる。

【0113】さらに、会合時に2価の金属塩を使用して塩析／融着することで特に粒径を制御することが可能となる。この理由としては明確ではないが、2価の金属塩を使用することで塩析時の斥力が大きくなり、界面活性剤の分散能を効果的に抑制することが可能となり、結果として流刑分布を制御することが可能となったものと推定される。

【0114】また、塩析／融着を停止するために1価の金属塩及び水を添加することが好ましい。このものを添加することにより、塩析を停止させることができ、結果として大粒径成分や小粒径成分の存在を抑制することが可能となる。

【0115】樹脂粒子を水系媒体中で会合あるいは融着させる重合法トナーでは、融着段階での反応容器内の媒体の流れおよび温度分布を制御することで、さらには融着後の形状制御工程において加熱温度、攪拌回転数、時間を制御することで、トナー全体の形状分布および形状を任意に変化させることができる。

【0116】すなわち、樹脂粒子を会合あるいは融着させる重合法トナーでは、反応装置内の流れを層流とし、内部の温度分布を均一化することができる攪拌翼および攪拌槽を使用して、融着工程および形状制御工程での温度、回転数、時間を制御することにより、本発明の形状係数および均一な形状分布を有するトナーを形成することができる。この理由は、層流を形成させた場で融着させると、凝集および融着が進行している粒子（会合あるいは凝集粒子）に強いストレスが加わらず、かつ流れが加速された層流においては攪拌槽内の温度分布が均一である結果、融着粒子の形状分布が均一になると推定される。さらに、その後の形状制御工程での加熱、攪拌により融着粒子は徐々に球形化し、トナー粒子の形状を任意に制御できる。

【0117】本発明のトナーを所定の形状に制御するためには、塩析と融着を同時進行させることが好ましい。

凝集粒子を形成した後に加熱する方法ではその形状に分布を生じやすく、さらに微粒子の発生を抑制することができない。すなわち、凝集粒子を水系媒体中で攪拌しながら加熱するために凝集粒子の再分断が発生し、小粒径の成分が発生しやすいものと推定される。

【0118】本発明に用いられる現像剤について説明する。キャリアと混合して二成分現像剤として用いること場合にはキャリアの磁性粒子として、鉄、フェライト、マグネタイト等の金属、それらの金属とアルミニウム、鉛等の金属との合金等の従来から公知の材料を用いることが出来る。特にフェライト粒子が好ましい。上記磁性粒子は、その体積平均粒径としては15～100μm、より好ましくは25～80μmのものがよい。

【0119】キャリアの体積平均粒径の測定は、代表的には湿式分散機を備えたレーザ回折式粒度分布測定装置「ヘロス（HELOS）」（シンパティック（SYMPATEC）社製）により測定することができる。

【0120】キャリアは、磁性粒子が更に樹脂により被覆されているもの、あるいは樹脂中に磁性粒子を分散させたいわゆる樹脂分散型キャリアが好ましい。コーティング用の樹脂組成としては、特に限定は無いが、例えば、オレフィン系樹脂、スチレン系樹脂、スチレン-アクリル系樹脂、シリコン系樹脂、エステル系樹脂或いはフッ素含有重合体系樹脂等が用いられる。また、樹脂分散型キャリアを構成するための樹脂としては、特に限定されず公知のものを使用することができ、例えば、スチレン-アクリル系樹脂、ポリエステル樹脂、フッ素系樹脂、フェノール樹脂等を使用することができる。

【0121】本発明に係る電子写真感光体について説明する。本発明において有機感光体とは電子写真感光体を構成する電荷発生物質及び電荷輸送物質の少なくともいずれか一方を有機化合物を用いて構成された感光体を云う。以下本発明に用いられる円筒状の有機感光体について説明する。

【0122】導電性基体（導電性支持体）

本発明の感光体に用いられる導電性支持体として円筒状の導電性支持体が用いられる。該円筒状導電性支持体とは回転することによりエンドレスに画像を形成できることが必要な円筒状の支持体を意味し、真直度で0.1mm以下、振れ0.1mm以下の範囲にある導電性の支持体が好ましい。この真直度及び振れの範囲を超えると、良好な画像形成が困難になる。

【0123】導電性の材料としてはアルミニウム、ニッケルなどの金属ドラム、又はアルミニウム、酸化錫、酸化インジウムなどを蒸着したプラスチックドラム、又は導電性物質を塗布した紙・プラスチックドラムを使用することができる。導電性支持体としては常温で比抵抗10³Ωcm以下が好ましい。

【0124】中間層

本発明の感光体に用いられる中間層（UCL）は導電性

支持体と前記感光層との接着性改良、或いは該支持体からの電荷注入を防止するために、該支持体と前記感光層の間に設けられるが、該中間層の材料としては、ポリアミド樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂並びに、これらの樹脂の繰り返し単位の中の2つ以上を含む共重合体樹脂が挙げられる。これら樹脂の中で繰り返し使用に伴う残留電位増加を小さくできる樹脂としてはポリアミド樹脂が好ましい。又、これら樹脂を用いた中間層の膜厚は0.01~0.5 μm が好ましい。

【0125】又、本発明に最も好ましく用いられる中間層はシランカップリング剤、チタンカップリング剤等の有機金属化合物を熱硬化させた硬化性金属樹脂を用いた中間層が挙げられる。硬化性金属樹脂を用いた中間層の膜厚は、0.1~2 μm が好ましい。

【0126】又、別の好ましい中間層としては酸化チタンとバインダ樹脂を含有し、酸化チタンをバインダ樹脂溶液中に分散、塗布したものが挙げられる。

【0127】酸化チタンは、種々な結晶形、粒径及び表面処理状態の物質が使用出来る。好ましくはアナターゼ型結晶形で粒径が0.02~0.5 μm の物質、さらに好ましくは表面処理を何も行っていない状態の物質又は有機シランで表面処理を行った物質が挙げられる。

【0128】中間層のバインダ樹脂としては、酸化チタンを良好に分散し、且つ、支持体及び中間層の上に設けられる層との接着性が良好なポリアミド樹脂が好ましいが、これに限定されるものではない。

【0129】以下、本発明の有機感光体の好ましい感光層構成について記載する。

感光層

本発明の感光体の感光層構成は前記下引層上に電荷発生機能と電荷輸送機能を1つの層に持たせた単層構造の感光層構成でも良いが、より好ましくは感光層の機能を電荷発生層(CGL)と電荷輸送層(CTL)に分離した構成をとるのがよい。機能を分離した構成をとることにより繰り返し使用に伴う残留電位増加を小さく制御でき、その他の電子写真特性を目的に合わせて制御しやすい。負帯電用の感光体では下引き層の上に電荷発生層(CGL)、その上に電荷輸送層(CTL)の構成を取ることが好ましい。正帯電用の感光体では前記層構成の順が負帯電用感光体の場合の逆となる。本発明の最も好ましい感光層構成は前記機能分離構造を有する負帯電用感光体構成である。

【0130】以下に機能分離負帯電用感光体の感光層構成について説明する。

《電荷発生層》本発明の電荷発生層は、電荷発生物質とバインダ樹脂を含有し、電荷発生物質をバインダ樹脂溶液中に分散、塗布して形成する。

【0131】電荷発生物質は、公知のフタロシアン化合物であり、好ましくはチタニルフタロシアン化合物及びヒドロキシガリウムフタロシアン化合物である。

更にはチタニルフタロシアニンのY型、A型(β 型)等、Cu-K α 特性X線(波長1.54 Å)に対するブラッグ角 2θ の主要ピークが特徴的なチタニルフタロシアン化合物が良い。これらオキシチタニルフタロシアンについては特開平10-69107号公報に記載されている。又、これらの電荷発生物質は単独で使用しても、2種以上例えばY型とA型を混合して使用しても良く、多環キノン例えばペリレン顔料と混合して用いても良い。

【0132】電荷発生層のバインダ樹脂としては、公知の樹脂を用いることが出来、例えば、ポリスチレン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂、ポリカーボネート樹脂、シリコン樹脂、メラミン樹脂、並びにこれらの樹脂の中で、2つ以上を含む共重合体樹脂(例えば塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体樹脂)及びポリ-ビニルカルバゾール樹脂等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0133】電荷発生層の形成は、バインダ樹脂を溶剤で溶解した溶液中に分散機を用いて電荷発生物質を分散して塗布液を調製し、塗布液を塗布機で一定の膜厚に塗布し、塗布膜を乾燥して作製することが好ましい。

【0134】電荷発生層に使用するバインダ樹脂を溶解し塗布するための溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、メチレンクロライド、1,2-ジクロロエタン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、ビリジン及びジエチルアミン等を挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0135】電荷発生物質の分散手段としては、超音波分散機、ボールミル、サンドグラインダー及びホモミキサー等が使用出来るがこれらに限定されるものではない。

【0136】電荷発生層を形成する塗布機としては浸漬塗布機、リングコーター等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0137】バインダ樹脂に対する電荷発生物質の混合割合は、バインダ樹脂100質量部に対して電荷発生物質1~600部(以下、部とは質量部)が好ましく、さらに好ましくは50~500部である。電荷発生層の膜厚は、電荷発生物質の特性、バインダ樹脂の特性及び混合割合等により異なるが好ましくは0.01~5 μm である。

【0138】《電荷輸送層》本発明の電荷輸送層は、電荷輸送物質とバインダ樹脂を含有し、電荷輸送物質をバ

インダ樹脂溶液中に溶解、塗布して形成される。

【0139】電荷輸送物質は、特願2000-360998号の明細書の一般式で挙げられる電荷輸送物質の他、例えば、カルバゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、イミダゾロン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ビスイミダゾリジン誘導体、スチリル化合物、ヒドラゾン化合物、ピラゾリン化合物、オキサゾロン誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、キナゾリン誘導体、ベンゾフラン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、アミノスチルベン誘導体、トリアリールアミン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、スチルベン誘導体、ベンジジン誘導体、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリ-1-ビニルピレン及びポリ-9-ビニルアントラセン等を2種以上混合して使用してもよい。

【0140】電荷輸送層用のバインダ樹脂は、公知の樹脂を用いることが出来、ポリカーボネート樹脂、ポリアクリレート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリスチレン樹脂、スチレン-アクリルニトリル共重合体樹脂、ポリメタクリル酸エステル樹脂及びスチレン-メタクリル酸エステル共重合体樹脂等が挙げられるが、ポリカーボネートが好ましい。更にはBPA、BPZ、ジメチルBPA、BPA-ジメチルBPA共重合体等がクラック、耐摩耗性、帯電特性の点で好ましい。

【0141】電荷輸送層の形成は、バインダ樹脂と電荷輸送物質を溶解して塗布液を調製し、塗布液を塗布機で一定の膜厚に塗布し、塗布膜を乾燥して作製することが好ましい。

【0142】上記バインダ樹脂と電荷輸送物質を溶解するための溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、メチレンクロライド、1, 2-ジクロロエタン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、1, 3-ジオキソラン、ピリジン及びジエチルアミン等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0143】バインダ樹脂に対する電荷輸送物質の混合割合は、バインダ樹脂100質量部に対して電荷輸送物質10~500部（以下、部とは質量部）が好ましく、さらに好ましくは20~100部である。

【0144】電荷輸送層の膜厚は、電荷輸送物質の特性、バインダ樹脂の特性及び混合割合等により異なるが好ましくは10~100μmで、さらに好ましくは15~40μmである。

【0145】更に電荷輸送層中にはAO剤、EA剤、安定剤等を添加しても良い。AO剤については特願平11-200135号、EA剤は特開昭50-137543号公報、特開昭58-76483号公報に記載のものが良い。

【0146】《保護層》耐久性をアップする為に、電荷輸送層上に保護層を設けても良い。保護層バインダ樹脂は、公知の樹脂を用いることが出来、ポリカーボネート樹脂、ポリアクリレート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリスチレン樹脂、スチレン-アクリルニトリル共重合体樹脂、ポリメタクリル酸エステル樹脂及びスチレン-メタクリル酸エステル共重合体樹脂等が挙げられる。特開平9-190004号、特開平10-095787号、特開2000-171990号の各公報に記載のシロキサン系樹脂も良い。

【0147】上記では本発明の最も好ましい有機感光体の層構成を例示したが、本発明では上記以外の層構成でも良い。

【0148】画像形成装置及び画像形成方法次に、本発明の画像形成プロセスを図面に基いて説明する。

【0149】図2は本発明の画像形成装置の一例として、電子写真プリンタの構成図を示すものである。

【0150】1は電子写真感光体ドラムで、有機感光体（OPC）などの感光材料がアルミニウムやニッケルなどのシリンダー状あるいはベルト状の基体上に形成されている（本例では円筒状になっている）。感光体ドラム1上に帯電手段の帯電ローラ2によって一様帯電を行う。次に露光手段のレーザースキャナ3によって画像信号に基づいてスキャンし露光する。レーザースキャナ3は、半導体レーザーの点滅をポリゴンスキャナーで走査し、レーザ光が感光ドラム上に照射させる。これにより感光体ドラム1上には静電潜像がつくられる。つくられた静電潜像は、現像手段の現像器4で現像される。現像には、ジャンピング現像や、二成分現像、FEED現像などが用いられ、レーザを点灯して電位が低下した部位にトナーを付着させる反転現像との組み合わせが、通常は用いられる。

【0151】現像により形成されたトナー画像は、転写手段の帯電ローラにより転写材に転写される。転写材は、カセット5に収められており、給紙ローラ6によって1枚ずつ給送される。なお、転写材は記録材、画像支持体、転写紙等ともいわれ、通常は普通紙であるが、転写手段によりトナー像を転写出来る平板状のものなら、材質に特に限定はない。

【0152】実際には、ホストコンピュータからプリント信号が送られると、転写材が給紙ローラ6により給紙が行われ、タイミングローラ7によって、画像信号と同期をとって転写手段の転写ローラ8の位置まで送られる。ここで転写ローラ8により転写材上にトナー像が転写される。転写ローラ8は、導電性の硬度の低い弾性体であって、感光体ドラム1と転写ローラ8で形成されるニップ部にて、バイアス電界によって静電的に転写が行われる機構である。

【0153】トナー画像が転写された転写材は、転写手段の定着器9で定着された後、排紙ローラ10で装置外

へ送られ、排紙トレイ11に排出される。一方転写されず感光体上に残留したトナーは、クリーニング手段のクリーニング器12のブレードによってクリーニングされる。

【0154】図3は、図2の画像形成装置に着脱可能な（出し入れ可能な）プロセスカートリッジの断面構成図を示し、プロセスカートリッジCは感光体ドラム1、帯電ローラ2、現像器4、クリーニング器12を支持している。またこのプロセスカートリッジCは感光体ドラム1を保護するシャッタ14が設けられている。ここで、

本発明に係わるプロセスカートリッジCは像担持体である感光体ドラム1と、帯電手段、露光手段、現像手段、転写手段、クリーニング手段の中の、少なくとも一つを備えていれば良い。

【0155】上記プロセスカートリッジは、感光体ドラムを自在に回転駆動させられ、しかも帯電ローラに対しては外部高圧電源により所望の電圧を印加できるようにしている。

【0156】本発明について更に詳細に説明する。

接触帯電手段

帯電手段としてはコロナ帯電の他に、直接感光体に接触する接触帯電法があり、直接帯電法はオゾン発生量が小さい利点がある。

【0157】本発明に好ましく用いられる接触帯電手段としては磁気ブラシ方式、帯電ローラ方式、ブレード方式、ブラシ帯電等各種帯電部材を用いることができるが、これらの中でも帯電部材として帯電ローラ方式或いは磁気ブラシ方式が、帯電の均一性が得られやすいため好ましい。以下、帯電ローラ方式及び磁気ブラシ方式の帯電手段について述べる。

【0158】《帯電ローラ》本発明においては、導電性弾性部材により構成された帯電ローラを感光体（像担持体）に接触させ、該帯電ローラに電圧を印加して感光体を帯電することが出来る。

【0159】図4は、本発明に係る被帯電体としての感光体ドラム、及び接触帯電手段としての帯電ローラの一態様を示す構成図である。

【0160】図4において、1は感光体ドラムであり、肉厚約1mmのアルミニウムから成る接地された導電性基体1aと、この基体1aの外周面に形成された有機感光層1bとから成り、その外径は30mmで、矢印A方向に所定の周速度で回転駆動される。

【0161】2は帯電ローラであり、構造の一例としては、SUSから成る導電性芯金2aと、この外周面に形成された、カーボン含有のウレタンゴムから成る導電性弾性層2bとから成り、その外径は12mmであり、導電性芯金2aの長手方向（図2の紙面に垂直な方向）両端部において、不図示のパネ部材により感光体ドラム1表面に対し圧接され、従動回転する。

【0162】この帯電ローラ2には、高圧電源8により

所定の電圧が印加されることにより、感光体ドラム1表面は所定の電位に帯電される。帯電ローラ2に印加される電圧としては、直流電圧に交流電圧を重ねた振動電圧が好ましい。ここでいう振動電圧とは、時間とともに周期的に電圧値が変化する電圧である。

【0163】振動電圧は、直流電圧のみ印加時における感光体ドラム1表面の帯電開始電圧の2倍以上のピーク間電圧を有することが帯電均一性にとって好ましく、また、その波形については、正弦波に限らず、矩形波、三角波、パルス波でも良いが、帯電音の観点からは、高調波成分を含まない正弦波が好ましい。更に振動電圧は直流電圧をオンオフすることにより形成されるパルス波形でも良い。

【0164】このような帯電ローラ方式は、直流電圧をローラに印加する直流帯電方式、交流電圧をローラに印加する誘導帯電方式の何れでもよい。

【0165】又誘導帯電方式で印加される電圧の周波数fは任意のものが用いられるが、ストロービング即ち縞模様を防止するために、導電性弾性ローラ及び像担持体部材の相対速度に応じて適当な周波数を選択できる。該相対速度は導電性弾性ローラと像担持体との接触領域の大きさによって決めることができる。

【0166】導電性弾性ローラは芯金の外周に導電性弾性部材よりなる層（単に導電性弾性層または導電性ゴム層ともいう）を被覆したものである。

【0167】前記導電性ゴム層に用いることのできるゴム組成物としては、ポリノルボルネンゴム、エチレンプロピレンゴム、クロロブレンゴム、アクリロニトリルゴム、シリコンゴム等が挙げられる。これらのゴムは、単独で又は2種以上の混合ゴムとして使用することができる。

【0168】導電性を付与するために、これらのゴム組成物に導電性付与剤を配合して使用する。適当な導電性付与剤としては、公知のカーボンブラック（ファーンズ系カーボンブラック又はケッチェンブラック）、酸化錫等の金属粉が挙げられる。導電性付与剤の使用量はゴム組成物全量に対して5～50質量部が適正である。

【0169】ゴム組成物には、ゴム基材、発泡剤、導電性付与剤以外に必要なに応じて、ゴム用薬品、ゴム添加剤を配合して導電性発泡ゴム組成物とすることもできる。ゴム用薬品、ゴム添加剤としては、硫黄、パーオキサイド等の加硫剤、亜鉛華、ステアリン酸等の加硫促進剤、スルフェンアミド系、チラウム系、チアゾール系、グラニジン系等の加硫促進剤、アミン系、フェノール系、硫黄系、リン系等の老化防止剤、又は酸化防止剤、紫外線吸収剤、オゾン劣化防止剤、粘着付与剤等を使用することができ、更に各種の補強剤、摩擦係数調整剤、シリカ、タルク、クレイ等の無機充填剤も任意に選択し使用し得る。これらの導電性ゴム層は $10^3 \sim 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲の直流体積抵抗率を有することが好ましい。

【0170】更に、これら導電性弾性層の外側には、感光体表面に残留したトナー等の帯電部材への付着を防止する目的で、離型性被覆層を設けてもよい。該被覆層は又弾性層からのオイルの浸みだしの防止をはかると共に弾性層の抵抗ムラをキャンセルし、抵抗の均一化をはかる、帯電ローラの表面を保護する、帯電ローラの硬度を調整する、等の機能を果たしている。

【0171】被覆層は上記物性を満足するものであれば、何れのものでも良く、一つの層でも、複数の層でも良い。材料としてはヒドリンゴム、ウレタンゴム、ナイロン、ポリ弗化ビニリデン、ポリ塩化ビニリデン等の樹脂が挙げられる。又、被覆層の厚みは100～1000 μm であることが好ましく、抵抗値は $10^3 \sim 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ であることが好ましい。又、表層に近づくにつれ抵抗値は大きくなっていることが好ましい。抵抗を調整する方法としては、被覆層にカーボンブラック、金属及び金属酸化物等の導電性物質を含有させること等が挙げられる。

【0172】帯電ローラの表面粗さ R_z を調整するには帯電ローラの表面層（導電性弾性層又は被覆層）に粉体を含有させることが好ましい。本発明に用いられる粒体は無機物或いは有機物の何れでもよいが、無機物の場合、シリカ粉末が特に好ましい。

【0173】有機物の場合、例えばウレタン樹脂粒子、ナイロン粒子、シリコーンゴム粒子、エポキシ樹脂粒子等が挙げられる。これらの粒子は単独で又は2種以上混合して用いられる。適当な粒体は表面層の表面粗度 R_z を0.05～10.0 μm の範囲に調整できる物質を選べばよいが、粒体の粒子径が1～20 μm の範囲にあると所望の表面粗度範囲が達成されやすい。粒子径が20 μm を超すと、表面粗度 R_z も10.0 μm を超し、所期の目的を果さない。逆に、粒子径が1 μm 未満であると、表面粗度 R_z が0.05 μm 未満となりやすくこれも所期の目的を果さない。

【0174】表面粗度 R_z を0.05～10.0 μm の範囲が好ましい理由は、10.0 μm を超すとローラ表面に対するトナーのフィルミングが顕著になるからであり、0.05 μm 未満であると帯電ローラと感光体ドラムの密着性が高まり、即ち接触面積が大きくなるので帯電音の抑制ができなくなるからである。

【0175】粉体の表面層中の配合割合は、樹脂100質量部に対して5～20質量部の割合で配合し、分散することが好ましい。

【0176】本発明の帯電ローラは、例えば次のようにして製造することができる。即ち、まず円筒状成形空間を有する成形型内に、金属製の回転軸（芯金）を入れ成形型内に導電性弾性体層形成材料を充填し、加硫を行うことにより回転軸の外周面に導電性弾性体層を形成する。次いで、導電性弾性体層の形成された回転軸を成形型から取出す。一方、ウレタン樹脂等の材と、粒体、導

電付与剤その他の添加剤を配合し、この配合物をボールミル等を用いて混合、撪拌し表面層形成材料混合物を調製する。そしてこの混合物をディップ法、ロールコート法、スプレーコーティング法等によって前記導電性弾性体層の形成された回転軸表面に均一な厚みに塗工して乾燥し、加熱硬化することにより2層構造の帯電ローラを製造することができる。

【0177】このようにして得られる帯電ローラは、その最外層である表面層の表面の粗度 R_z が0.05～10.0 μm に形成されるのが好ましい。

【0178】前記図2の帯電ローラ2（及び転写ローラ8）には電源から直流（DC）及び交流（AC）成分から成るバイアス電圧が印加され、オゾン発生量が極めて少ない状態で感光体ドラム1への帯電及びトナー像の転写材への転写が行なわれる。前記バイアス電圧は通常 $\pm 500 \sim 1000 \text{ V}$ のDCバイアスとこれに重畳して100 Hz～10 kHz、200～3500 V（p-p）のACバイアスとからなる。

【0179】前記帯電ローラ2及び転写ローラ8は感光体ドラム1への圧接下に従動又は強制回転される。

【0180】前記感光体ドラム1への圧接は0.10～1.0 N/cmとされローラの回転は感光体ドラム1の周速の1～8倍とされる。

【0181】前記帯電ローラ2（及び転写ローラ8）は芯金と、その外周に設けられた導電性弾性部材であるクロルブレンゴム、ウレタンゴム、シリコーンゴム等のゴム層又はそれらのスポンジ層から成り、好ましくは最外層に0.01～1 μm 厚の離型性弗素系樹脂又はシリコーン樹脂層から成る保護層を設けて構成される。

【0182】《磁気ブラシ》次に、帯電用磁気ブラシを形成する磁気粒子について説明する。

【0183】図5は接触式の磁気ブラシ帯電器の構成図、図6は図5の帯電器による交流バイアス電圧と帯電電位との関係を示す図である。

【0184】一般に帯電用磁気ブラシを形成する磁気粒子の体積平均粒径が大きいと、（イ）帯電用磁気粒子搬送体（搬送担体）上に形成される磁気ブラシの穂の状態が粗いために、電界による振動を与えながら帯電しても、磁気ブラシにムラが現れ易く、帯電ムラの問題が起こる。この問題を解消するには、磁気粒子の体積平均粒径を小さくすればよく、実験の結果、体積平均粒径が200 μm 以下でその効果が現れ初め、特に150 μm 以下になると、実質的に磁気ブラシの穂の粗に伴う問題が生じなくなる。しかし、粒子が細か過ぎると帯電時に感光体ドラム面に付着するようになり、飛散し易くなったりする。これらの現象は、粒子に作用する磁界の強さ、それによる粒子の磁化の強さにも関係するが、一般的には、粒子の体積平均粒径が20 μm 以下に顕著に現れるようになる。

【0185】以上から、磁気粒子の粒径は体積平均粒径

が200 μ m以下、20 μ m以上であり、且つ該磁気粒子の個数平均粒径の1/2倍以下の粒径を有する磁気粒子を30個数%以下とすることが好ましい。尚、磁化の強さは3.75 $\times 10^{-3}$ ~12.5 $\times 10^{-3}$ wb \cdot m/kgのものが好ましく用いられる。

【0186】このような磁気粒子は、磁性体として前述した従来の二成分現像剤の磁性キャリア粒子におけると同様の、鉄、クロム、ニッケル、コバルト等の金属、或いはそれらの化合物や合金、例えば四三酸化鉄、 γ -酸化第二鉄、二酸化クロム、酸化マンガン、フェライト、マンガン-銅系合金、と云った強磁性体の粒子、又はそれら磁性体粒子の表面をスチレン系樹脂、ビニル系樹脂、エチレン系樹脂、ロジン変性樹脂、アクリル系樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂等の樹脂で被覆するか、或いは、磁性体微粒子を分散して含有した樹脂で作るかして得られた粒子を従来公知の平均粒径選別手段で粒径選別することによって得られる。

【0187】尚、磁気粒子を球状に形成することは、搬送担体に形成される粒子層が均一となり、又搬送担体に高いバイアス電圧を均一に印加することが可能となると云う効果も与える。即ち、磁気粒子が球形化されていることは、(1)一般に、磁気粒子は長軸方向に磁化吸着され易いが、球形化によってその方向性がなくなり、従って、磁気粒子層が均一に形成され、局所的に抵抗の低い領域や層厚のムラの発生を防止する、(2)磁気粒子の高抵抗化と共に、従来の粒子に見られるようなエッジ部が無くなって、エッジ部への電界の集中が起こらなくなり、その結果、帯電用磁気粒子の搬送担体に高いバイアス電圧を印加しても、感光体ドラム面に均一に放電して帯電ムラが起こらない、という効果を与える。

【0188】以上のような効果を奏する球形粒子には磁気粒子の抵抗率が10⁵~10¹⁰ $\Omega\cdot$ cmであるように導電性の磁気粒子を形成したものが好ましい。この抵抗率は、粒子を0.50cm²の断面積を有する容器に入れてタッピングした後、詰められた粒子上に1kg/cm²の荷重を掛け、荷重と底面電極との間に1000V/cmの電界が生ずる電圧を印加したときの電流値を読み取ることで得られる値である。この抵抗率が低いと、搬送担体にバイアス電圧を印加した場合に、磁気粒子に電荷が注入されて、感光体ドラム面に磁気粒子が付着し易くなったり、或いはバイアス電圧による感光体ドラムの絶縁破壊が起こり易くなったりする。又、抵抗率が高いと電荷注入が行われず帯電が行われない。

【0189】更に、接触式の磁気ブラシ帯電装置に用いられる磁気粒子は、それにより構成される磁気ブラシが振動電界により軽快に動き、しかも外部飛散が起きないように、比重が小さく、且つ適度の最大磁化を有するものが望ましい。具体的には真比重が6以下で最大磁化が3.75 $\times 10^{-3}$ ~12.5 $\times 10^{-3}$ wb \cdot m/kgの

もの、特に2.5 $\times 10^{-3}$ ~10.0 $\times 10^{-3}$ wb \cdot m/kgを用いると好結果が得られることが判明した。

【0190】以上を総合して、磁気粒子は、少なくとも長軸と短軸の比が3倍以下であるように球形化されており、針状部やエッジ部等の突起が無く、抵抗率は好ましくは10⁵~10¹⁰ $\Omega\cdot$ mの範囲にあることが望まれる。そして、このような球状の磁気粒子は、磁性体微粒子にできるだけ球形のものを選ぶこと、磁性体微粒子分散系の粒子では、できるだけ磁性体の微粒子を用いて、分散樹脂粒子形成後に球形化処理を施すこと、或いはスプレードライの方法によって分散樹脂粒子を形成すること等によって製造される。

【0191】図5及び図6によれば、帯電手段としての磁気ブラシ帯電装置120は回転する感光体ドラム1と対向し、感光体ドラム1との近接部(帯電部T)において同方向(反時計方向)に回転される帯電用磁気粒子搬送体としての、例えばアルミ材やステンレス材を用いた円筒状の帯電スリーブ120aと、該帯電スリーブ120aの内部に設けられるN、S極よりなる磁石体121と、該磁石体121により帯電スリーブ120aの外周面上に形成され感光体ドラム1を帯電する磁気粒子からなる磁気ブラシと、磁石体121のN-N磁極部において該帯電スリーブ120a上の磁気ブラシを挿取るスクレーパ123と、磁気ブラシ帯電装置120内の磁気粒子を攪拌或いは磁気粒子供給時に使用済み磁気粒子を磁気ブラシ帯電装置120の排出口125より溢れさせて排出する攪拌スクリュウ124と、磁気ブラシの穂立ち規制板126とにより構成される。帯電スリーブ120aは磁石体121に対し回転可能になっていて、感光体ドラム1との対向位置で感光体ドラム1の移動方向と同方向(反時計方向)に0.1~1.0倍の周速度で回転させられるのが好ましい。又帯電スリーブ120aは、帯電バイアス電圧を印加し得る導電性の搬送担体が用いられるが、特に、表面に粒子層が形成される導電性の帯電スリーブ120aの内部に複数の磁極を有する磁石体121が設けられている構造のものが好ましく用いられる。このような搬送担体においては、磁石体121との相対的な回転によって、導電性の帯電スリーブ120aの表面に形成される磁気粒子層が波状に起伏して移動するようになるから、新しい磁気粒子が次々と供給され、帯電スリーブ120a表面の磁気粒子層に多少の層厚の不均一があっても、その影響は上記波状の起伏によって実際上問題とならないように十分カバーされる。帯電スリーブ120aの表面は磁気粒子の安定な均一搬送のために表面の平均粗さを5.0~30 μ mとすることが好ましい。平滑であると搬送は十分に行えなく、粗すぎると表面の凸部から過電流が流れ、どちらにしても帯電ムラが生じ易い。上記の表面粗さとするにはサンドブラスト処理が好ましく用いられる。又、帯電スリーブ120aの外径は5.0~20mmが好ましい。これにより、

帯電に必要な接触領域を確保する。接触領域が必要以上に大きいと帯電電流が過大となるし、小さいと帯電ムラが生じ易い。又上記のように小径とした場合、遠心力により磁気粒子が飛散或いは感光体ドラム1に付着し易いために、帯電スリーブ120aの線速度は感光体ドラム1の移動速度と殆ど同じか、それよりも遅いことが好ましい。

【0192】又、帯電スリーブ120a上に形成する磁気粒子層の厚さは、規制手段によって十分に掻き落されて均一な層となる厚さであることが好ましい。帯電領域において帯電スリーブ120aの表面上の磁気粒子の存在量が多すぎると磁気粒子の振動が十分に行われず感光体の摩擦や帯電ムラを起こすとともに過電流が流れ易く、帯電スリーブ120aの駆動トルクが大きくなるという欠点がある。反対に磁気粒子の帯電領域における帯電スリーブ120a上の存在量が少な過ぎると感光体ドラム1への接触に不完全な部分を生じ磁気粒子の感光体ドラム1上への付着や帯電ムラを起こすことになる。実験を重ねた結果、帯電領域における磁気粒子の好ましい付着量は $100 \sim 400 \text{ mg/cm}^2$ であり、特に好ましくは $200 \sim 300 \text{ mg/cm}^2$ であることが判明している。尚、この付着量は、磁気ブラシの帯電領域における平均値である。

【0193】帯電装置としての磁気ブラシ帯電装置120には、直流(DC)バイアスE3に必要な交流(AC)バイアスAC3が重畳される帯電バイアス、例えば直流バイアスE3としてトナーと同極性(本実施形態においてはマイナス極性)の $-100 \sim -500 \text{ V}$ が、又交流バイアスAC3として周波数 $1 \sim 5 \text{ kHz}$ 、電圧 $300 \sim 500 \text{ V (p-p)}$ の帯電バイアスが印加される帯電スリーブ120aにより、感光体ドラム1の周面が接触、摺擦されて感光体ドラム1が帯電される。帯電スリーブ120aと感光体ドラム1との間には前記交流バイアスAC3の電圧印加による振動電界が形成されているので、磁気ブラシを経て感光体上への電荷の注入が円滑に行われて一様に高速な帯電が行われる。

【0194】感光体ドラム1を帯電した帯電スリーブ120a上の磁気ブラシは、磁石体121に設けられるN-N磁極部において、スクレーパ123により帯電スリーブ120a上より落下され帯電スリーブ120aとの近接部において帯電スリーブ120aと逆方向(反時計方向)に回転する攪拌スクリュウ124により攪拌された後、再度磁気ブラシ形成され帯電部Tに搬送される。

【0195】図6に示すように、帯電バイアスの交流バイアスAC3のピーク・ピーク電圧($V(p-p)$)と帯電電位との関係は、ピーク・ピーク電圧 $V(p-p)$ が大きくなるに従い帯電電位が大きくなり、帯電電位はピーク・ピーク電圧が一定の $V1$ で帯電バイアスの直流バイアスE3の値 V_S とほぼ等しい値で飽和し、それ以上ピーク・ピーク電圧 $V(p-p)$ を大きくしても帯電

電位は殆ど変化しないという特性がある。磁気粒子の電気抵抗は環境条件によっても変化するが、又使用するに従い磁気粒子の表面にトナーが融着するなどして電気抵抗は高くなる。このため、特性曲線は使用初期の新しい磁気粒子の場合は実線で示す(a)のように左側に、長期間使用した磁気粒子の場合は前記特性曲線は点線で示す(b)のように右側に位置することになる。

【0196】本発明の画像形成装置の接触方式による帯電装置では、装着電源のon時或いはプリント開始前に帯電電位に相当する直流バイアスE3の電圧値を所定値とし、交流バイアスAC3のピーク・ピーク電圧($V(p-p)$)を低い値から次第に大きくした帯電バイアスを印加してその時変化する感光体ドラム1の帯電電位を電位計ESによって検出する。検出される帯電電位はA/D変換器によってデジタル値に変換されたのち制御部(CPU)に入力される。制御部ではこの帯電電位が所定値 V_S の飽和点に達した時の $V(p-p)$ の値を適正バイアス値 $V1$ と規定してプリント動作とする。

【0197】即ち、プリントが行われる時交流バイアスAC3を低い値から次第に大きくして(スイープして)交流バイアスAC3の $V(p-p)$ の値 $V1$ を求め、制御部からバイアス信号が出力される。この制御信号はD/A変換器によってアナログ値に変換された後交流バイアスAC3に送出され、交流バイアスAC3は決定されたピーク・ピーク電圧 $V1$ を出力する。その際のピーク・ピーク電圧 $V1$ の値とメモリに格納された磁気粒子の劣化により交換すべき規定値 $V2$ を読み出しこれと比較する。磁気粒子はトナーの混入により抵抗が増加するので、プリントの使用に従い適正バイアス値 $V1$ が増加する。これに伴い印加する $V(p-p)$ が増加し帯電不能な状態が生じることになる。測定した電圧値が帯電不能を示す規定値 $V2$ より小さい間は画像形成を続けるが、規定値 $V2$ より大きくなると、制御部より画像形成動作停止信号が送出され画像形成動作を停止し、不図示の操作部の表示部に帯電装置異常の表示を行う。この表示に基づき、帯電用の磁気粒子の供給ボトル220を磁気ブラシ帯電装置120にセットし、供給ボトル220底面の不図示の開閉蓋を開口して磁気粒子を磁気ブラシ帯電装置120に落下、供給する。上記において感光体ドラム1の電位の測定に電位計ESを用いたが、バイアス電源に直流電流計を繋いで用いて交流バイアス $V(p-p)$ を変化させ、この電流値が飽和点に達した時の $V(p-p)$ を適正バイアス値 $V1$ と設定し、規定値 $V2$ との比較を行い $V1$ を越えた時磁気粒子の供給を行うようにしてもよい。

【0198】又メンテナンス時或いは例えば5万プリント等の定期時に、帯電用の磁気粒子の交換が行われる。メモリに記憶されたメンテナンスプリント毎や例えば5万プリント毎の定期時に、制御部を通して交換信号が出力され、不図示の駆動モータの駆動により予めセットされ

た帯電用の磁気粒子の供給ボトル220の供給ローラー221が回転され、供給ボトル220内の磁気粒子が磁気ブラシ帯電装置120内に全量が1回で落下される。供給後空の供給ボトル220を外し、新たな供給ボトル220をセットすることにより画像形成装置が作動状態となるように制御することも可能である。又、定期時に制御部より不図示の操作部に例えばランプの点滅等による供給信号を表示し、供給ボトル220を磁気ブラシ帯電装置120にセットし、供給ボトル220底面の不図示の開閉蓋を開口して磁気粒子を供給するようにしてもよい。

【0199】落下された磁気粒子は回転される帯電スリーブ120aにより搬送され、スクレーパ123により帯電スリーブ120a表面より掻落とされて磁気ブラシ帯電装置120の底部に補給される。これに伴い、反時計方向に回転される攪拌スクリュウ124により磁気ブラシ帯電装置120内部に収納されている使用済みの磁気粒子が排出口125より溢れ出され、ダクトDBを通して共通の磁気粒子回収容器300に回収される。この際、供給ボトル220より磁気ブラシ帯電装置120内に供給される1回の磁気粒子供給量は磁気ブラシ帯電装置120内に収納される全磁気粒子に対して、20~50質量%が好ましい。20質量%未満では新規に供給される磁気粒子量が少な過ぎ交換効果がなく良好な帯電が行われず、50質量%を越えると新規の磁気粒子が溢れ出してしまう。

【0200】上記により、帯電装置内の磁気粒子が劣化されることなく良好な帯電性能が長期に維持される。

【0201】現像剤及び現像条件

次に本発明に用いる現像剤及び現像条件について説明する。

【0202】本発明に用いられるトナーは、一成分現像剤でも二成分現像剤として用いてもよいが、好ましくは二成分現像剤としてである。

【0203】一成分現像剤として用いる場合は、非磁性一成分現像剤として前記トナーをそのまま用いる方法もあるが、通常はトナー粒子中に0.1~5 μ m程度の磁性粒子を含有させ磁性一成分現像剤として用いる。その含有方法としては、着色剤と同様にして非球形粒子中に含有させるのが普通である。

【0204】又、キャリアと混合して二成分現像剤として用いることができる。この場合は、キャリアの磁性粒子として、鉄、フェライト、マグネタイト等の金属、それらの金属とアルミニウム、鉛等の金属との合金等の従来から公知の材料を用いる。特にフェライト粒子が好ましい。上記磁性粒子は、その体積平均粒径としては15~100 μ m、より好ましくは25~60 μ mのものがよい。

【0205】キャリアの体積平均粒径の測定は、代表的には湿式分散機を備えたレーザ回折式粒度分布測定装置

「ヘロス(HELOS)」(シンパティック(SYMPATEC)社製)により測定することができる。

【0206】キャリアは、磁性粒子が更に樹脂により被覆されているもの、或いは樹脂中に磁性粒子を分散させたいわゆる樹脂分散型キャリアが好ましい。コーティング用の樹脂組成としては特に限定は無いが、例えばオレフィン系樹脂、スチレン系樹脂、スチレン-アクリル系樹脂、シリコン系樹脂、エステル系樹脂或いはフッ素含有重合体系樹脂等が用いられる。又、樹脂分散型キャリアを構成するための樹脂としては、特に限定されず公知のものを使用することができ、例えば、スチレンアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、フッ素系樹脂、フェノール樹脂等を使用することができる。

【0207】又、現像法は接触、非接触のどちらでも用いることができる。非接触の現像法を採用する場合には非接触での正規現像又は非接触での反転現像を行うことができる。そのときの直流現像電界は絶対値で $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^4$ V/cm、好ましくは $5 \times 10^3 \sim 1 \times 10^4$ V/cmとされ、 10^3 V/cm未満だと現像が不足し、十分な画像濃度が得られず、 10^4 V/cmを越えると画質が荒れ、かぶりが発生する。

【0208】交流バイアスは0.5~4 kV (p-p)、好ましくは1~3 kV (p-p)とされ、又周波数は0.1~10 kHz、好ましくは2~8 kHzとされる。交流バイアスが0.5 kV (p-p)未満の場合、キャリアに付着したトナーが離脱せず、非接触現像が不十分となり、画像濃度が不足する。又交流バイアスが4 kV (p-p)を越えると現像剤中のキャリアが飛翔して感光体上にキャリア付着を生ずる。更に交流バイアスの周波数が0.1 kHz未満ではキャリアからのトナーの脱離が不十分となり現像不足、画像濃度低下を招く。又、交流バイアスの周波数が10 kHzを越えるとトナーが電界の変動に追従できず、現像不良となり、画像濃度が低下する。

【0209】クリーニング手段

クリーニング手段としても多くの方式があるが、現在殆どの場合、クリーニングブレード方式が用いられている。この方式は、クリーニングできる条件が広く、安定したクリーニング特性を有するが、ゴムブレードを感光体に押し当てるため、振動や異音の発生を伴うことがあり、また、ブレードめくれ故障を起こしやすいという問題もある。

【0210】例えば、図2に示す画像形成装置において、転写後の感光体ドラム1はクリーニング手段たるクリーニング器12のクリーニングブレードの圧接によりクリーニングされ次の画像形成に備える。

【0211】この時、用いられるブレードの材質に特に限定はなく、ゴム弾性を有するものなら広く用いることができる。その中で、ポリシリコンあるいはポリウレタンのクリーニングブレード、特にポリウレタンのブレ

10

20

30

40

50

ードが好ましい。

【0212】図4は本発明に用いられるカラー画像形成装置の一例を示す概略構成図である。

【0213】カラー電子写真画像形成装置の本体には第1、第2、第3及び第4画像形成部Pa、Pb、Pc及びPdが並列設置される。各画像形成部は同様の構成とされ、各々異なった色の可視像（トナー像）を形成する。

【0214】画像形成部Pa、Pb、Pc及びPdは、それぞれ専用の静電潜像担持体（電子写真感光体ドラム）1a、1b、1c及び1dを具備する。各画像形成部Pa、Pb、Pc及びPdにて形成された電子写真感光体ドラム（感光体ドラムと略することがある）1a、1b、1c及び1d上の画像は、各画像形成部に隣接して移動する記録材担持体18上に担持し搬送される記録材（転写材とも云う）上に転写される。更に、記録材上の画像は、定着部（定着器）10にて加熱及び加圧して定着され、記録材はトレイ61へと排出される。

【0215】次に、各画像形成部における潜像形成部について説明する。感光体ドラム1a、1b、1c、1dの外周には、各々除電露光ランプ21a、21b、21c、21d、ドラム帯電器2a、2b、2c、2d、像露光手段としてのレーザビーム露光装置17a、電位センサ22a、22b、22c、22dが設けられている。除電露光ランプ21a、21b、21c、21dにより除電された感光体ドラム1a、1b、1c、1dは、ドラム帯電器2a、2b、2c、2dにより一様に帯電され、次いで、レーザビーム露光装置17aにより露光されることにより、感光体ドラム1a、1b、1c、1dの上には、画像信号に応じた色分解された静電潜像が形成される。本発明の画像形成装置は、像露光手段としては、上述のレーザビーム露光装置17aの他に、LEDアレー露光装置などのように、基本画像単位（画素）においてオフ以外の光量レベルが複数の光を照射可能な、周知の多値露光手段を好適に採用し得る。

【0216】前記感光体ドラム上の静電潜像は、現像手段にて現像され可視像とされる。つまり、現像手段は、それぞれシアン色、マゼンタ色、イエロー色、ブラック色の現像剤を所定量充填された現像器3a、3b、3c、3dを備えており、上記感光体ドラム1a、1b、1c、1dに形成された静電潜像を現像し、可視画像（トナー像）とする。

【0217】次に、転写部について説明する。記録材カセット60中に保持された記録材6yは、レジストロー*

*ラを経て記録材担持体18へと送給される。

【0218】この記録材担持体18が回転し始めると、記録材がレジストローラから記録材担持体18上へと搬送される。このとき画像書き出し信号がONとなり、適正なタイミングにより第1の電子写真感光体ドラム1a上に画像形成を行う。

【0219】第1の電子写真感光体ドラム1aの下方には、転写帯電器4a及び転写押圧部材41aが設けていて、転写押圧部材41aにて感光体ドラムの方へと均一な押力を付与し、且つ、転写帯電器4aが電界を付与することにより感光体ドラム1a上のトナー像を記録材上へと転写させる。このとき、記録材は、記録材担持体18上に静電吸着力で保持され、第2の画像形成部Pbへと記録材は搬送され、次の転写が行なわれる。以下、上記と同様な方法により第3、第4の画像形成部Pc、Pdによって形成されたトナー像が転写された記録材は、分離帯電器（分離極）9yによって除電され、静電吸着力の減衰によって記録材担持体18から離脱し、定着部（定着器）10yへと搬送される。

【0220】定着部10は、定着ローラ71、加圧ローラ72、ローラ71、72をそれぞれクリーニングする耐熱性クリーニング部材73、74、各ローラ71、72を加熱するヒータ75、76、ジメチルシリコンなどの離型剤オイルを定着ローラ71に塗布するオイル塗布ローラ77、そのオイルを供給するためのオイル溜め78、定着温度制御用のサーミスタ79から構成されている。

【0221】転写後、感光体ドラム1a、1b、1c、1d上に残留したトナー等は、感光体クリーニング部5a、5b、5c、5dにより除去され、引き続き行われる次の潜像形成に備えられる。又、記録材担持体18上に残留したトナー等は、ベルト除電器によって除電され静電吸着力を取り除かれた後、本例では不織布を備えたクリーニング装置62にて除去される。クリーニング装置62としては回転するファブラスとか、ブレードとか、これらを併用した装置等も用いられる。

【0222】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。なお、文中「部」とは「質量部」を表す。

【0223】《感光体》

《分散液の作製》以下のようにして各中間層分散液を作製した。

【0224】

（中間層分散液1の作製）

ポリアミド樹脂CM8000（東レ社製）

1. 0部

酸化チタンSMT500SAS（テイカ社製；表面処理は、シリカ処理、

アルミナ処理、及びメチルハイドロジェンポリシロキサン処理）

3. 0部

メタノール

10部

分散機としてサンドミルで分散時間を10時間、バッチ式にて分散して、中間層分散液1を作製した。

【0225】(中間層分散液2の作製) ポリアミド樹脂 CM8000 (東レ社製) 1部をメタノール7部、1-*

(中間層分散液3の作製)

ジルコニウムキレート化合物 ZC-540 (松本製薬(株)) 200部

シランカップリング剤 KBM-903 (信越化学(株)) 100部

メタノール 700部

エタノール 300部

上記混合溶液を調整し、中間層分散液3を作製した。

【0227】《感光体の作製》

感光体1

下記中間層塗布液1を調製し、洗浄済みの円筒状アルミニウム基体上に浸漬塗布法で塗布し、乾燥膜厚2μmの中間層を形成した。中間層の乾燥条件は低温乾燥で緩慢に行い、ベナードセルが安定に生じるように制御した。即ち、まず60℃、10分間乾燥させた後、40℃、30分で更に乾燥を行った。

【0228】〈中間層(UCL)塗布液1〉中間層分散※

〈電荷発生層(CGL)塗布液〉

Y型オキシチタニルフタロシアニン(Cu-Kα特性X線によるX線回折の最大ピーク角度が2θで27.3) 20g

ポリビニルブチラール(#6000-C、電気化学工業社製) 10部

酢酸t-ブチル 700部

4-メトキシ-4-メチル-2-ペンタノン 300部

下記組成を混合し、溶解して電荷輸送層塗布液を調製した。この塗布液を前記電荷発生層の上に浸漬塗布法で塗布し、膜厚24μmの電荷輸送層を形成し、感光体1を★

〈電荷輸送層(CTL)塗布液〉

電荷輸送物質[N-(4-メチルフェニル)-N-{4-(β-フェニルスチリル)フェニル}-p-トルイジン] 75部

ポリカーボネート樹脂「ユーピロン-Z300」(三菱ガス化学社製)

100部

THF/トルエン(7/3体積比) 750部

感光体2

感光体1の作製で用いた中間層分散液1の代わりに、中間層分散液2を使用し、中間層乾燥膜厚0.5μmとした他は感光体1と同様にして、それぞれ感光体2を作製した。

【0232】感光体3

感光体1の作製で用いた中間層分散液1の代わりに、中間層分散液3を使用し、中間層乾燥膜厚0.5μmとした他は感光体1と同様にして、それぞれ感光体3を作製した。

【0233】感光体4

陽極酸化封孔処理された円筒状アルミニウム基体を基体として用いた以外、感光体1と同様にして感光体4を作製した。

【0234】《質量付加体》

質量付加体1. 樹脂製発泡体カムフレックスF9M

*プロパノール3部の混合溶媒中に加えて溶解し、中間層分散液2を作製した。

【0226】

10※液1を同じ混合溶媒にて二倍に希釈し、一夜静置後に濾過(フィルター;日本ボール社製リジメッシュフィルター公称濾過精度:5ミクロン、圧力:50kPa)した。

【0229】下記組成を混合し、サンドミルを用いて分散し、電荷発生層塗布液を調製した。この塗布液を浸漬塗布法で塗布し、前記中間層の上に乾燥膜厚0.3μmの電荷発生層を形成した。

【0230】

★作製した。

【0231】

(イノアックコーポレーション社製)板(長さ300×幅70×厚さ10mm、12.2g)を感光体ドラムの内部に密着させたもの(フランジ込みの感光体質量の11%に相当)。

【0235】質量付加体2. 樹脂製発泡体カムフレックスF6(イノアックコーポレーション社製)板(大きさ同上、11.7g)を感光体ドラムの内部に密着させたもの(フランジ込みの感光体質量の10%に相当)。

【0236】質量付加体3. ポリスチレン発泡体製(大きさ同上)の板を感光体ドラム内面に自己弾性を利用し、接触させたもの(フランジ込みの感光体質量の5%に相当)。

【0237】質量付加体4. 重さ60gの鉄円筒体を感光体ドラム中央部内部に接着させたもの(フランジ込みの感光体質量の54%に相当)。

【0238】質量付加体5. 重さ15gのアルミニウム

製半円筒体を感光体ドラム中央部から3cmずれた内部に接着させたもの（フランジ込みの感光体質量の13%に相当）。

【0239】質量付加体6. ポリフェニレンサルファイド製の厚さ3mmの板（フランジ込みの感光体質量の5%に相当）を感光体ドラム内面に自己弾性を利用し、接触させたもの。

【0240】《現像剤》

《ラテックス1の製造》攪拌装置、温度センサー、冷却管、窒素導入装置を付けた5000mlのセバブルフラスコに予めアニオン系活性剤（ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム：SDS）7.08gをイオン交換水（2760g）に溶解させた溶液を添加する。窒素気流下230rpmの攪拌速度で攪拌しつつ、内温を80℃に昇温させた。一方で例示化合物19）72.0gをスチレン115.1g、n-ブチルアクリレート42.0g、メタクリル酸10.9gからなるモノマーに加え、80℃に加熱し溶解させ、モノマー溶液を作製した。ここで循環経路を有する機械式分散機により上記2つの加熱溶液を混合分散させ、均一な分散粒子径を有する乳化粒子を作製した。ついで、重合開始剤（過硫酸カリウム：KPS）0.84gをイオン交換水200gに溶解させた溶液を添加し80℃にて3時間加熱、攪拌することでラテックス粒子を作製した。引き続き更に重合開始剤（KPS）7.73gをイオン交換水240mlに溶解させた溶液を添加し、15分後、80℃でスチレン383.6g、n-ブチルアクリレート140.0g、メタクリル酸36.4g、n-オクチル-3-メルカプトプロピオン酸エステル14.0gの混合液を120分かけて滴下した。滴下終了後60分加熱攪拌させた後40℃まで冷却しラテックス粒子を得た。このラテックス粒子をラテックス1とする。

【0241】《着色粒子の製造》

（着色粒子1Bkの製造）n-ドデシル硫酸ナトリウム=9.2gをイオン交換水160mlに攪拌溶解する。この液に、攪拌下、リーガル330R（キャボット社製カーボンブラック）20gを徐々に加え、ついで、クレアミックスを用いて分散した。大塚電子社製の電気泳動光散乱光度計ELS-800を用いて、上記分散液の粒径を測定した結果、重量平均径で112nmであった。この分散液を「着色剤分散液1」とする。

【0242】前述の「ラテックス1」1250gとイオン交換水2000ml及び「着色剤分散液1」を、温度センサー、冷却管、窒素導入装置、攪拌装置を付けた5リットルの四つ口フラスコに入れ攪拌する。30℃に調整した後、この溶液に5モル/リットルの水酸化ナトリウム水溶液を加え、pHを10.0に調整した。ついで、塩化マグネシウム6水和物52.6gをイオン交換水72mlに溶解した水溶液を攪拌下、30℃にて5分間で添加した。その後、2分間放置した後に、昇温を開

始し、液温度90℃まで5分で昇温する（昇温速度=12℃/分）。その状態で粒径をコールターカウンターTAAにて測定し、体積平均粒径が4.3μmになった時点で塩化ナトリウム115gをイオン交換水700mlに溶解した水溶液を添加し粒子成長を停止させ、さらに継続して液温度85℃±2℃にて、8時間加熱攪拌し、塩析/融着させる。その後、6℃/minの条件で30℃まで冷却し、塩酸を添加し、pHを2.0に調整し、攪拌を停止した。生成した着色粒子を濾過/洗浄し、その後、40℃の温風で乾燥し、着色粒子を得た。このものを「着色粒子1Bk」とする。

【0243】（着色粒子1Yの製造）着色粒子1Bkの製造においてカーボンブラックの代わりにC. I. ピグメントイエロー185を使用した他は同様にして着色粒子を得た。これを「着色粒子1Y」とする。

【0244】（着色粒子1Mの製造）着色粒子1Bkの製造においてカーボンブラックの代わりにC. I. ピグメントレッド122を使用した他は同様にして着色粒子を得た。これを「着色粒子1M」とする。

【0245】（着色粒子1Cの製造）着色粒子1Bkの製造においてカーボンブラックの代わりにC. I. ピグメントブルー15：3を使用した他は同様にして着色粒子を得た。これを「着色粒子1C」とする。

【0246】（着色粒子2Bk、3Bk、4Bk及び5Bkの製造）着色粒子1Bkの製造において、表1に記載の製造条件に変更した以外は同様にして、着色粒子2Bk～5Bkを各々、製造した。

【0247】（着色粒子6Bk～8Bkの製造）着色粒子1Bkの製造において、表1に記載の製造条件に設定し、且つ、体積平均粒径が3.8μmになった時点で粒子成長を停止させて、各々、着色粒子6Bk～8Bkを製造した。

【0248】（着色粒子9Bk～11Bkの製造）着色粒子1Bkの製造において、表1に記載の製造条件に設定し、且つ、体積平均粒径が5.5μmになった時点で粒子成長を停止させ、各々、着色粒子9Bk～11Bkを製造した。

【0249】（着色粒子12Bk、13Bkの製造）着色粒子1Bkの製造において、体積平均粒径が1.5μm、9.3μmになった時点で粒子成長を停止させ、着色粒子12Bk～13Bkを製造した。

【0250】（着色粒子4Yの製造）着色粒子4Bkの製造においてカーボンブラックの代わりにC. I. ピグメントイエロー185を使用した他は同様にして着色粒子を得た。これを「着色粒子4Y」とする。

【0251】（着色粒子4Mの製造）着色粒子4Bkの製造においてカーボンブラックの代わりにC. I. ピグメントレッド122を使用した他は同様にして着色粒子を得た。これを「着色粒子4M」とする。

【0252】（着色粒子4Cの製造）着色粒子4Bkの

製造においてカーボンブラックの代わりにC. 1. ビグメントブルー15:3を使用した他は同様にして着色粒子を得た。これを「着色粒子4C」とする。

* 粒子の各々の物性を表2に示す。

【0254】

【表1】

【0253】着色粒子の製造条件を表1、得られた着色*

着色粒子番号	塩化マグネシウム 添加量(g)	昇温速度 (°C/分)	塩析/融着	
			液温度	保持時間 (時間)
着色粒子1Bk	52.6	12	85±2°C	8
着色粒子1Y	52.6	12	85±2°C	8
着色粒子1M	52.6	12	85±2°C	8
着色粒子1C	52.6	12	85±2°C	8
着色粒子2Bk	52.6	20	90±2°C	6
着色粒子3Bk	52.6	5	90±2°C	6
着色粒子4Bk	26.3	12	85±2°C	8
着色粒子5Bk	78.9	12	85±2°C	8
着色粒子6Bk	52.6	12	85±2°C	8
着色粒子7Bk	43.3	12	85±2°C	8
着色粒子8Bk	78.9	12	85±2°C	8
着色粒子9Bk	52.6	12	85±2°C	8
着色粒子10Bk	35.5	12	85±2°C	8
着色粒子11Bk	78.9	12	85±2°C	8

【0255】

※ ※【表2】

着色粒子番号	50%体積 平均粒径 (Dv50) (μm)	50%個数 平均粒径 (Dp50) (μm)	Dv50/Dp50	累積75% 体積粒径 (Dv75) (μm)	累積75% 個数粒径 (Dp75) (μm)	Dv75/Dp75	0.7×Dp50以下の 粒子の個数%
着色粒子1Bk	4.6	4.3	1.07	4.1	3.7	1.11	7.8
着色粒子1Y	4.6	4.3	1.07	4.1	3.7	1.11	7.6
着色粒子1M	4.7	4.4	1.07	4.2	3.7	1.14	7.9
着色粒子1C	4.6	4.3	1.07	4.1	3.7	1.11	7.8
着色粒子2Bk	4.8	4.5	1.07	4.2	3.7	1.14	5.5
着色粒子3Bk	4.5	4.1	1.1	4	3.4	1.18	8.2
着色粒子4Bk	4.6	3.7	1.24	4.1	3.1	1.32	13.6
着色粒子4Y	4.6	3.7	1.24	4.1	3.1	1.32	13.6
着色粒子4M	4.6	3.7	1.24	4.1	3.1	1.32	13.5
着色粒子4C	4.6	3.7	1.24	4.1	3.1	1.32	13.3
着色粒子5Bk	4.7	4.3	1.09	4.1	3.6	1.14	6.3
着色粒子6Bk	3.9	3.7	1.05	3.3	2.8	1.18	6.8
着色粒子7Bk	3.8	3.4	1.12	3.2	2.7	1.18	11.3
着色粒子8Bk	3.9	3.8	1.03	3.3	2.8	1.18	6.3
着色粒子9Bk	5.6	5.3	1.06	5.1	4.5	1.13	8.5
着色粒子10Bk	5.5	4.8	1.15	4.9	4	1.23	12.5
着色粒子11Bk	5.7	5.4	1.06	5.1	4.4	1.16	6.3
着色粒子12Bk	1.5	1.4	1.08	1.2	1.0	1.16	8.5
着色粒子13Bk	9.3	8.7	1.07	7.8	7.1	1.10	6.8

【0256】(トナー粒子の製造)得られた着色粒子1Bk~13Bk、着色粒子1Y、1M、1C、4Y、4M、4Cに、各々、疎水性シリカ(数平均一次粒子径=12nm、疎水化度=68)を1質量%及び疎水性酸化チタン(数平均一次粒子径=20nm、疎水化度=63)を添加し、ヘンシェルミキサーにより混合してトナー1Bk~13Bk、トナー1Y~1C、トナー4Y~

4Cを得た。

【0257】なお、トナーの形状及び粒径等の物性は表2に示した着色粒子の物性データと同一であった。

【0258】(現像剤の製造)上記トナー粒子の各々に対してシリコン樹脂を被覆した体積平均粒径60μmのフェライトキャリアを混合し、トナー濃度が6%の現像剤1Bk~13Bk、現像剤1Y~1C、現像剤4Y

～4Cを各々、製造した。

【0259】次いで、上記感光体1～4、質量付加体、現像剤を表3に示したように組み合わせ（実施例1～12、比較例1～6）、コニカ製Siti os 7040（デジタル複写機）改造機1及び2の評価機を用いて画像形成し、得られた画像を比較評価した。

【0260】改造機1

帯電器をスコロトンから図4の帯電ローラに変更した。

【0261】改造機2

帯電器をスコロトンから図5の磁気ブラシに変更した。

【0262】《画質評価》評価は画素率が7%の文字画像、人物顔写真、ベタ白画像、ベタ黒画像がそれぞれ1/4等分にあるオリジナル画像をA4紙に10万枚の連続コピーを行い、連続コピー終了後に評価した。

【0263】各評価の判定基準は、下記に示す通りである。得られた結果を表3に示す。

カブリ：ベタ白画像をマクベス社製RD-918を使用し絶対反射濃度の測定を行った。

【0264】

◎・・・0.005以下（良好）

○・・・0.005より大で0.01未満（実用上問題ないレベル）

×・・・0.01以上（実用上問題あり）

鮮鋭性：細線画像で判定

一方鮮鋭性は明朝体/9.6ポイントで「塵」の文字の世代コピーにより判定した。「塵」の文字画像を10世代に渡ってコピーし、文字として判読可能か否かを10人のメンバーによる目視判定の平均値により判読できる*30

*世代数を判断した。

【0265】

◎・・・9世代以上（良好）

○・・・5世代～8世代（実用上問題ないレベル）

×・・・4世代以下（実用上問題あり）

ハーフトーンムラ：ハーフトーン画像の濃度差（ ΔHD = 最大濃度 - 最小濃度）で判定

◎・・・0.05以下（良好）

○・・・0.05より大で0.1未満（実用上問題ないレベル）

×・・・0.1以上（実用上問題あり）

《クリーニング性評価》連続コピー中に発生した、異常音（ブレード鳴き等）、ブレードめくれのランク評価を行った。尚、クリーニング方式はブレードクリーニングを採用した。

【0266】

○：異常音、ブレードめくれの発生なし、又クリーニング性も良好

△：異常音の発生又はクリーニング不良発生

×：異常音が発生し、ブレードめくれも発生。

【0267】偏摩耗（10万枚コピー後感光体の膜厚を円筒軸水平方向、垂直方向で、等間隔に50カ所測定し、膜厚の場所による差を測定した）

◎・・・最大差2 μm 未満（良好）

○・・・差2～4 μm （問題ないレベル）

×・・・差4 μm を超える（実用上問題あり）

得られた結果を表3に示す。

【0268】

【表3】

実施例 ／比較例	感光体 No.	質量 付加体	現像剤 No.	評価機	画像評価			クリーニング性	偏摩耗
					カブリ	鮮鋭性	ハーフトーンムラ		
実施例1	1	1	18k	改造機1	◎	◎	◎	○	◎
比較例1	1	無	18k	改造機1	○	◎	×	×	×
実施例2	2	2	28k	改造機1	○	○	◎	○	○
実施例3	2	3	28k	改造機1	○	○	◎	○	○
実施例4	3	1	38k	改造機1	◎	◎	◎	○	◎
比較例2	1	無	38k	改造機1	×	○	×	×	×
比較例3	1	4	48k	改造機1	○	○	×	△	○
比較例4	3	5	78k	改造機1	○	○	×	△	○
実施例5	1	1	58k	改造機2	◎	◎	◎	○	◎
実施例6	2	6	28k	改造機2	○	○	◎	○	○
実施例7	2	6	68k	改造機2	○	○	◎	○	○
実施例8	4	5	88k	改造機2	○	○	◎	○	○
実施例9	4	5	98k	改造機2	○	○	◎	○	○
実施例10	4	5	118k	改造機2	○	○	◎	○	○
比較例5	1	無	48k	改造機2	×	◎	×	×	×
比較例6	1	1	108k	改造機2	○	○	×	△	○
実施例11	1	1	128k	改造機2	○	○	○	△	○
実施例12	1	1	138k	改造機2	○	○	◎	○	○

【0269】表3から、本発明（実施例）の感光体と現像剤との組み合わせは、比較例の組み合わせと比べて、

高画質であり、且つ、良好なクリーニング性を示すことが明らかである。

【0270】《色差の評価》表4に示した現像剤群、感光体及び質量付加体の組み合わせ（実施例13、比較例7、8）を使用し、図7に図示したようなカラー複写機を使用して評価を実施した。Y/M/C/Bkの現像器を積層型感光体の周囲に配置し、各色をそれぞれ感光体上に現像した後に転写材（紙）上に各色ずつ転写し、フルカラー画像を形成した。なお、感光体のクリーニングはブレードクリーニング方式を採用した。定着方式としては圧接方式の加熱定着装置を用いた。

【0271】評価は、25%のフルカラー画素率の原稿を30℃/80%RH環境の高温高湿環境にて1000枚印字し、1枚目と1000枚目の画像のクロマの差を*

実施例／比較例	感光体No.	現像剤群	質量付加体	色差	ハーフトーンムラ
実施例13	1	現像剤18k～現像剤1C	1	1	◎
比較例7	3	現像剤48k～現像剤4C	1	7	○
比較例8	1	現像剤18k～現像剤1C	無	3	×

【0275】表4から、本発明（実施例）の感光体と現像剤の組み合わせは比較例の組み合わせと比べて色差が極めて少なく、ハーフトーンむらも小さいことが明らかである。

【0276】

【発明の効果】本発明により、高画質であり、良好なクリーニング性を示し、且つ、現像初期とランニング後の画像の色差が少ない画像形成装置、画像形成方法、及び該画像形成装置に用いる電子写真感光体を提供することが出来た。

【図面の簡単な説明】

【図1】質量付加体が挿入された感光体ドラムの断面図。

【図2】本発明の画像形成装置の一例の電子写真プリンタの構成図。

* 色差で評価した。色差は下記手法で評価を行った。

【0272】すなわち、画像各々における二次色（レッド、ブルー、グリーン）のソリッド画像部の色を「Macbeth Color-Eye7000」により測定し、CMC（2：1）色差式を用いて色差を算出した。

【0273】CMC（2：1）色差式で求められた色差は値が小さいほど色の変化が小さいことを示しており、色差が5以下であれば、画像の色味の変化が許容できるレベルである。得られた結果を表4に示す。

【0274】

【表4】

※【図3】画像形成装置に着脱可能なプロセスカートリッジの断面構成図。

【図4】接触帯電手段としての帯電ローラの一態様を示す構成図。

【図5】磁気ブラシ帯電器の構成図。

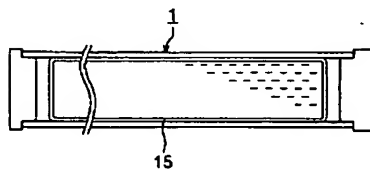
【図6】帯電器の交流バイアス電圧と帯電電位との関係を示す図。

【図7】カラー複写機の構成図。

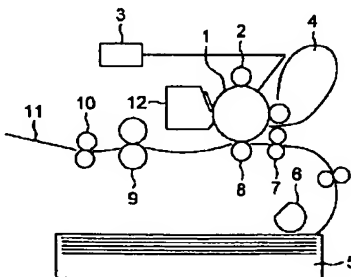
【符号の説明】

- 1 電子写真感光体ドラム
- 2 帯電ローラ（帯電手段）
- 3 レーザースキャナ（露光手段）
- 4 現像器（現像手段）
- 5 カセット
- 6 給紙ローラ

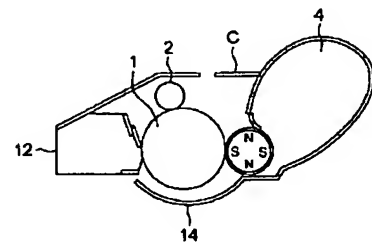
【図1】



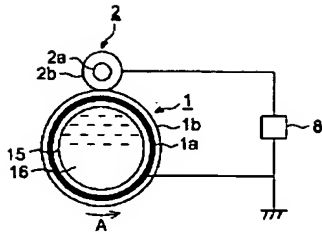
【図2】



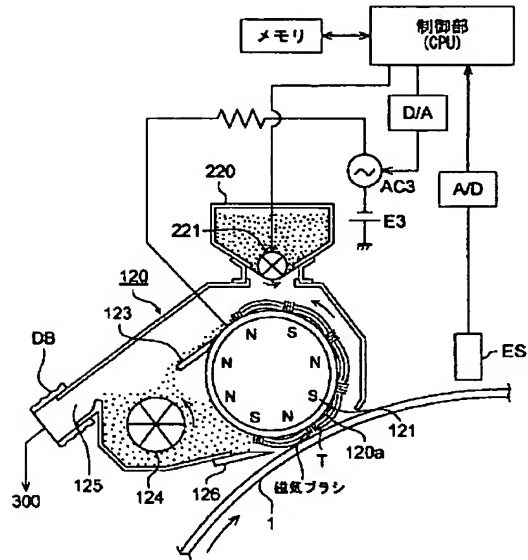
【図3】



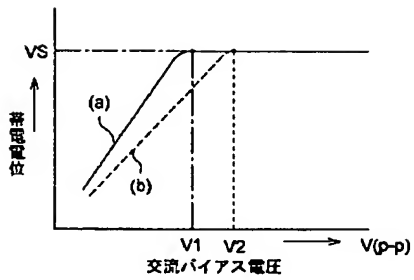
【図4】



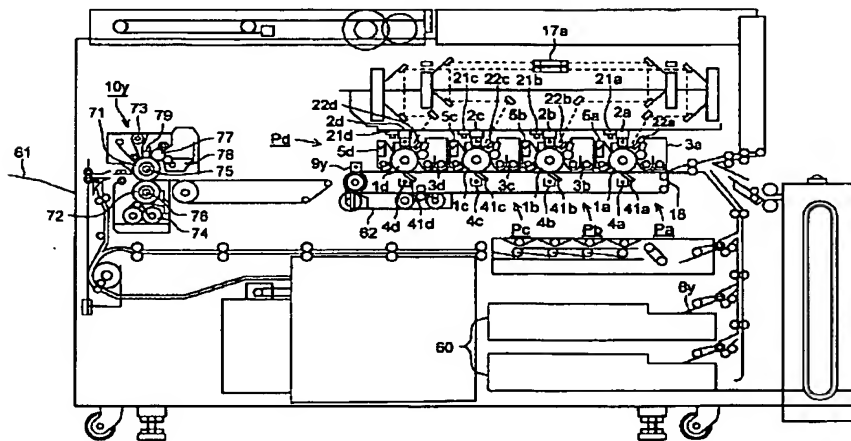
【図5】



【図6】



【図7】



【0270】《色差の評価》表4に示した現像剤群、感光体及び質量付加体の組み合わせ（実施例13、比較例7、8）を使用し、図7に図示したようなカラー複写機を使用して評価を実施した。Y/M/C/Bkの現像器を積層型感光体の周囲に配置し、各色をそれぞれ感光体上に現像した後に転写材（紙）上に各色ずつ転写し、フルカラー画像を形成した。なお、感光体のクリーニングはブレードクリーニング方式を採用した。定着方式としては圧接方式の加熱定着装置を用いた。

【0271】評価は、25%のフルカラー画素率の原稿を30℃/80%RH環境の高温高湿環境にて1000枚印字し、1枚目と1000枚目の画像のクロマの差を*

*色差で評価した。色差は下記手法で評価を行った。

【0272】すなわち、画像各々における二次色（レッド、ブルー、グリーン）のソリッド画像部の色を「Machbeth Color-Checker 7000」により測定し、CMC（2：1）色差式を用いて色差を算出した。

【0273】CMC（2：1）色差式で求められた色差は値が小さいほど色の変化が小さいことを示しており、色差が5以下であれば、画像の色味の変化が許容できるレベルである。得られた結果を表4に示す。

【0274】

【表4】

実施例／比較例	感光体 No.	現像剤群	質量付加体	色差	ハーフトーンムラ
実施例13	1	現像剤18k～現像剤1C	1	1	◎
比較例7	3	現像剤48k～現像剤4C	1	7	○
比較例8	1	現像剤18k～現像剤1C	無	3	×

【0275】表4から、本発明（実施例）の感光体と現像剤の組み合わせは比較例の組み合わせと比べて色差が極めて少なく、ハーフトーンむらも小さいことが明らかである。

【0276】

【発明の効果】本発明により、高画質であり、良好なクリーニング性を示し、且つ、現像初期とランニング後の画像の色差が少ない画像形成装置、画像形成方法、及び該画像形成装置に用いる電子写真感光体を提供することが出来た。

【図面の簡単な説明】

【図1】質量付加体が挿入された感光体ドラムの断面図。

【図2】本発明の画像形成装置の一例の電子写真プリンタの構成図。

※【図3】画像形成装置に着脱可能なプロセスカートリッジの断面構成図。

【図4】接触帯電手段としての帯電ローラの一態様を示す構成図。

【図5】磁気ブラシ帯電器の構成図。

【図6】帯電器の交流バイアス電圧と帯電電位との関係を示す図。

【図7】カラー複写機の構成図。

【符号の説明】

- 1 電子写真感光体ドラム
- 2 帯電ローラ（帯電手段）
- 3 レーザースキャナ（露光手段）
- 4 現像器（現像手段）
- 5 カセット
- ※ 6 給紙ローラ

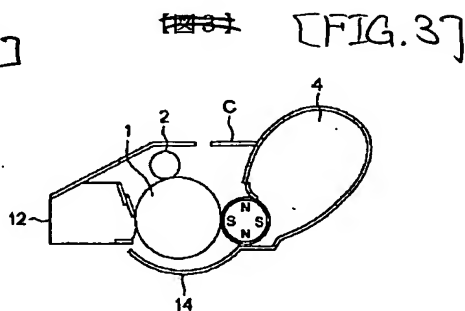
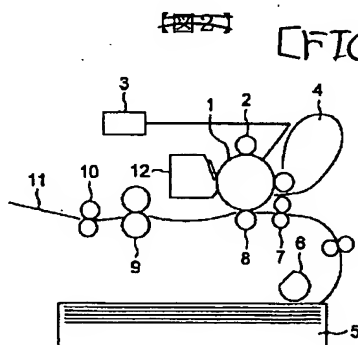
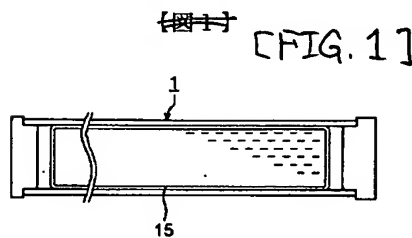


FIG. 4

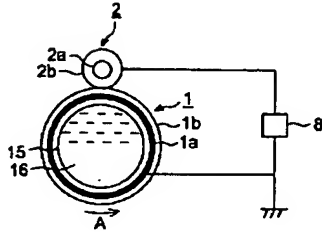


FIG. 5

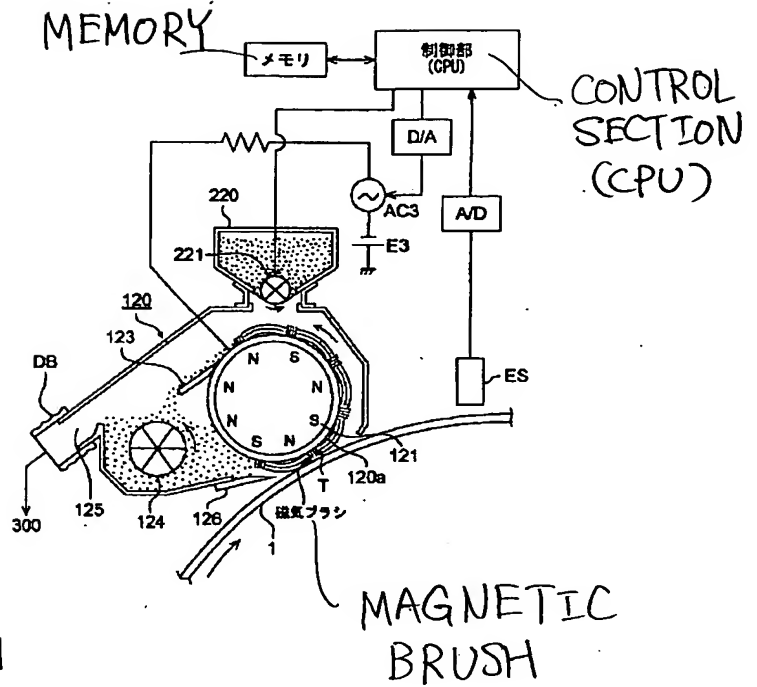
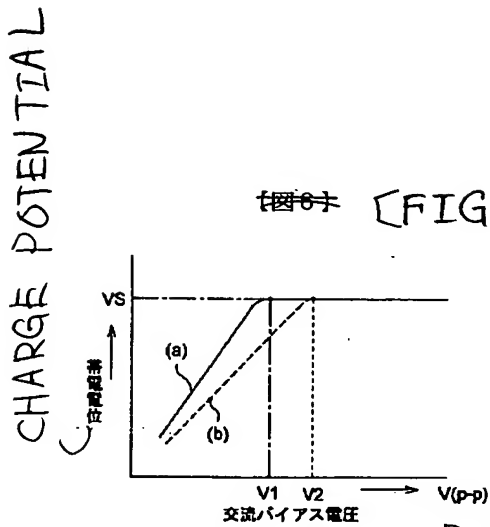
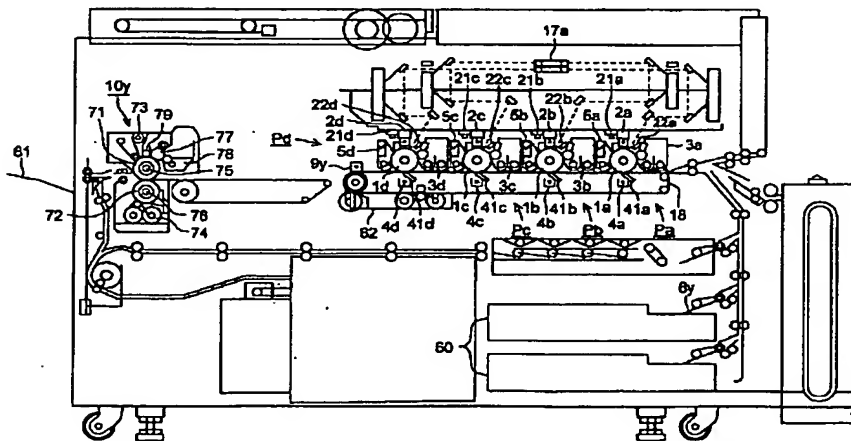


FIG. 6



AC BIAS VOLTAGE

FIG. 7



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	識別記号	F I	ターマコード (参考)
		G 0 3 G	9/08 3 8 1

F ターム (参考) 2H005 AA01 AA21 AB03 AB06 CA04
DA07 DA10 EA05 FA02
2H068 AA21 AA54 AA60
2H200 GA23 GA44 GA47 GB12 HA02
HA21 HA28 HB12 HB14 HB17
JA01



(19) Japan Patent Office

(12) Patent Publication (A)

(11) Publication number

2003-84480

(43) Date of publication of application

March 19, 2003

(51) Int. Cl.7	Identification mark	FI	
G03G 9/08		G03G 9/08	
5/10		5/10	B
9/087		15/02	101
15/02	101	9/08	384
			325

Theme code (reference)

2H005

2H068

2H200

Request for examination

Unexamined

Number of claims

15

OL

(Total 26 pages)

Continue into last page

(21) Application number

P2001-279515

(22) Date of filing

September 14, 2001

(71) Applicant 000001270
 Konica Corporation
 26-2 Nishishinjuku 1-chome, Shinjuku-ku,
Tokyo

(72) Inventor Takeo Oshiba
 c/o Konica Corporation, 2970,
Ishikawa-machi, Hachioji-shi, Tokyo

(72) Inventor Masao Asano
 c/o Konica Corporation, 2970,
Ishikawa-machi, Hachioji-shi, Tokyo

(72) Inventor Hiroshi Yamazaki
 c/o Konica Corporation, 2970,
Ishikawa-machi, Hachioji-shi, Tokyo

Continue into last page

(54)[Title of the Invention] Image forming apparatus, Image
forming method and Eletrophotographic photoconductor

(57)[Abstract]

[Object] An object of the invention is to provide an
electrophotographic type of image forming apparatus and image
forming method in which a high-quality image can be obtained
by using a small particle-sized toner and cleaning property is
excellent, and is to provide an eletrophotographic

photoconductor used in the image forming apparatus.

[Means to be solved] An image forming apparatus in which a mass additive is provided in the electrophotographic photoconductor and the toner is used, the toner having a ratio (Dv50/Dp50) of a 50% volume particle size (Dv50) to a 50% number particle size (Dp50) of 1.0 to 1.15, a ratio (Dv75/Dp75) of a cumulative 75% volume particle size (Dv75) from a larger volume particle size to a cumulative 75% number particle size (Dp75) from a larger number particle size of 1.0 to 1.20, and toner particles having a particle size of $0.7 \times (Dp50)$ or less in an amount of 10 number% or less.

[Patent claim]

[Claim 1] An image forming apparatus in which a latent image formed on a cylindrical electrophotographic photoconductor is developed with a developer comprising a toner and after developing the latent image, the image is transferred to a transfer material and a remain toner remaining on the electrophotographic photoconductor is removed by a cleaning section; wherein a mass additive is provided in the electrophotographic photoconductor and the toner is used, the toner having a ratio ($Dv50/Dp50$) of a 50% volume particle size ($Dv50$) to a 50% number particle size ($Dp50$) of 1.0 to 1.15, a ratio ($Dv75/Dp75$) of a cumulative 75% volume particle size ($Dv75$) from a larger volume particle size to a cumulative 75% number particle size ($Dp75$) from a larger number particle size of 1.0 to 1.20, and toner particles having a particle size of $0.7 \times (Dp50)$ or less in an amount of 10 number% or less.

[Claim 2] The image forming apparatus of claim 1, wherein at least part of the mass additive or part of a member enclosing the mass additive is in contact with an inner surface of the electrophotographic photoconductor.

[Claim 3] The image forming apparatus of claim 1 or 2, wherein the mass additive is a vibration-restraining material.

[Claim 4] The image forming apparatus of any one of claims 1 to 3, wherein the mass additive is a noise-absorbing material.

[Claim 5] The image forming apparatus of any one of claims 1 to 4, wherein the 50% volume particle size ($Dv50$) is 2 to $8\mu\text{m}$.

[Claim 6] The image forming apparatus of any one of claims 1 to 5, wherein the toner is obtained from a colored particle obtained by polymerization of at least a polymerizable monomer in an aqueous medium.

[Claim 7] The image forming apparatus of any one of claims 1 to 6, wherein the toner is obtained from a colored particle obtained by salting-out/fusing at least resin a particle in an aqueous medium.

[Claim 8] The image forming apparatus of any one of claims 1 to 7, wherein the toner is a styrene-(meta)acrylate resin.

[Claim 9] The image forming apparatus of any one of claims 1 to 8, wherein the cleaning section is a cleaning blade of polyurethane.

[Claim 10] The image forming apparatus of any one of claims 1 to 9, a charging section used when the latent image is formed, is a contact charging.

[Claim 11] The image forming apparatus of claim 10, wherein the contact charging is a charging roller.

[Claim 12] The image forming apparatus of claim 10, wherein the contact charging is a charging blade.

[Claim 13] The image forming apparatus of claim 10, wherein the contact charging is a magnetic brush.

[Claim 14] An image forming method comprising using the image forming apparatus of any one of claims 1 to 13.

[Claim 15] An eletrophotographic photoconductor used in the image forming apparatus of any one of claims 1 to 13, wherein

the eletrophotographic photoconductor is an organic photoconductor in which at least one of a charge generating substance and a charge transport substance is formed by an organic compound.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to an electrophotographic type of image forming apparatus and image forming method for use in a copying machine or a printer, and an eletrophotographic photoconductor (hereinafter, simply referred to as photoconductor) used in the image forming apparatus.

[0002]

[Prior Art] With the recent development of digital technologies, image formation based on the digital method has become dominant in the electrophotographic image forming method. The method of forming a digital image is based on the formation of a positive image from a dot image of e.g. of 400 dpi (number of dots per 2.54 cm) defined by small pixels. There is a demand for image quality enhancing techniques for faithfully reproducing such a dot image formed of small dots.

[0003] As one of the image quality enhancing techniques, there have been proposed an electrophotographic developer or an image forming method, in which the particle size distribution of a small particle-sized toner or a toner particle and the shapes of particles thereof are made uniform, using a

polymerization toner. The polymerization toner is manufactured by uniformly dispersing a raw material monomer in an aqueous medium and then causing polymerization thereof. Therefore, it is possible to obtain toner which is uniform in particle size distribution, and shapes. However, toner particles of such a small particle-sized toner are mutually cohesive and strongly adhere to the photoconductor, which tends to degrade cleaning property, and cause defective cleaning, such as unevenness of halftone, toner filming, and curling of a cleaning blade. These problems make it difficult to put the technique into practice.

[0004] Further, when the toner reduced in particle size is used, there is a problem that the color difference between an image formed at an early stage of development and an image formed after runnings tends to become large.

[0005] On the other hand, when a drum-shaped (cylindrical) eletrophotographic photoconductor is employed, the clearning blade more often than not jumps on the surface of the photoconductor drum the without smoothly sliding thereon, to cause chattering, and the chattering can cause resonance of the photoconductor drum to produce offensive noise and to cause curling of a cleaning blade in which the blade turns over. Particularly, when the small paritcle-sized toner is used and the cylindrical organic photoconductor is employed, the adhesion of the toner to the photoconductor increases, and the above-mentioned problems in cleaning are liable to occur. To

overcome these problems, there has been proposed a method of inserting a filler, a vibration-restraining material, a noise-absorbing material, or the like, within the photoreceptor drum, as in Jp-Jitsukaisho-62-127567A, Jp-Tokukaisho-63-271388A, Jp-Tokukaihei-02-118684A, Jp-Tokukaihei-03-44689A, Jp-Tokukaihei-03-45981A, Jp-Tokukaihei-05-188671A, Jp-Tokukaihei-08-146686A, and WO-00/49466. However, for the use of the small particle-sized toner, no sufficient solution to the above problems have been provided.

[0006] Further, when a contact-type charging device is employed which is reduced in the amount of generation of ozone and operates to charge the photoreceptor by bringing a roller type or blade-type member thereof into contact with the photoconductor, due to the additional load of the contact-type charging device, the above-mentioned problem of cleaning, such as the phenomenon of chattering, becomes liable to occur. More specifically, due to resonance with the chattering phenomenon caused during cleaning, the photoconductor drum and the charging roller are vibrated to produce unusual noise. To overcome this problem, it has been proposed to put various kinds of inserts within the photoconductor drum, as proposed in Jp-Tokukaihei-05-35048A, Jp-Tokukaihei-06-19377A, and Jp-Tokukaihei-05-333615A. However, the chattering phenomenon which is liable to occur during cleaning or due to contact charging when a small particle-sized toner is employed is not fully investigated.

[0007]

[Problem to be Solved by the Invention] An object of the invention is to provide an electrophotographic type of image forming apparatus and image forming method in which a high-quality image can be obtained by using a small particle-sized toner, cleaning property is good, offensive noise is not caused, and curling of a cleaning blade is not caused, and is to provide an electrophotographic photoconductor used in the image forming apparatus.

[0008]

[Means for Solving the Problems] The object of the invention is achieved by the following constitution.

[0009] 1. An image forming apparatus in which a latent image formed on a cylindrical electrophotographic photoconductor is developed with a developer comprising a toner and after developing the latent image, the image is transferred to a transfer material and a remain toner remaining on the electrophotographic photoconductor is removed by a cleaning section; wherein a mass additive is provided in the electrophotographic photoconductor and the toner is used, the toner having a ratio ($Dv50/Dp50$) of a 50% volume particle size ($Dv50$) to a 50% number particle size ($Dp50$) of 1.0 to 1.15, a ratio ($Dv75/Dp75$) of a cumulative 75% volume particle size ($Dv75$) from a larger volume particle size to a cumulative 75% number particle size ($Dp75$) from a larger number particle size of 1.0 to 1.20, and toner particles having a particle size of

0.7 x (Dp50) or less in an amount of 10 number% or less.

[0010] 2. The image forming apparatus of the above 1, wherein at least part of the mass additive or part of a member enclosing the mass additive is in contact with an inner surface of the electrophotographic photoconductor.

[0011] 3. The image forming apparatus of the above 1 or 2, wherein the mass additive is a vibration-restraining material.

[0012] 4. The image forming apparatus of any one of the above 1 to 3, wherein the mass additive is a noise-absorbing material.

[0013] 5. The image forming apparatus of any one of the above 1 to 4, wherein the 50% volume particle size (Dv50) is 2 to 8 μ m.

[0014] 6. The image forming apparatus of any one of the above 1 to 5, wherein the toner is obtained from a colored particle obtained by polymerization of at least a polymerizable monomer in an aqueous medium.

[0015] 7. The image forming apparatus of any one of the above 1 to 6, wherein the toner is obtained from a colored particle obtained by salting-out/fusing at least resin a particle in an aqueous medium.

[0016] 8. The image forming apparatus of any one of the above 1 to 7, wherein the toner is a styrene-(meta)acrylate resin.

[0017] 9. The image forming apparatus of any one of the

above 1 to 8, wherein the cleaning section is a cleaning blade of polyurethane.

[0018] 10. The image forming apparatus of any one of the above 1 to 9, a charging section used when the latent image is formed, is a contact charging.

[0019] 11. The image forming apparatus of the above 10, wherein the contact charging is a charging roller.

[0020] 12. The image forming apparatus of the above 10, wherein the contact charging is a charging blade.

[0021] 13. The image forming apparatus of the above 10, wherein the contact charging is a magnetic brush.

[0022] 14. An image forming method comprising using the image forming apparatus of any one of the above 1 to 13.

[0023] 15. An eletrophotographic photoconductor used in the image forming apparatus of any one of the above 1 to 13, wherein the eletrophotographic photoconductor is an organic photoconductor in which at least one of a charge generating substance and a charge transport substance is formed by an organic compound.

[0024] Hereinafter, the present invention is described in detail. In the present invention, a toner in which a particle size and a particle size distribution of the toner are uniformed, is used. Although an electrophotographic photoconductor having an organic photoconductive layer provided on an outer surface of a cylindrical support, is used, it is possible to obtain an image having no unevenness of image, such as

unevenness of halftone by inserting or filling the mass additive, such as a vibration-restraining material or a noise-absorbing material therein. It is possible to obtain an image forming apparatus having high resolution, high quality and high durability.

[0025] Mass Additive

The vibration-restraining material provided to absorb resonance of the mass additive is required to have a wide range of elasticity and a mass for displacing a resonance frequency, as conditions for preventing the propagation of vibrations, similarly to a vibration-proof material used in general equipment. Therefore, it is preferable that a vibration-restraining material or a noise-absorbing material disposed inside or on the inner surface of the photoconductor is a heavy material in the form of small pieces or the like, or an elastic material which is brought into pressure contact with an inner surface of the drum via as wide a surface as possible, or filled in the drum.

[0026] Further, a method for fixedly mounting the vibration-restraining material on the inner surface of the drum includes a method for affixing the vibration-restraining material by an adhesive, a method for using a pressure contact force of the vibration-restraining material itself, and so forth. Anyway, it is preferable to employ a method which is capable of reliably holding the vibration-restraining material on the inner surface of the drum.

[0027] As the mass additive, there may be used vibration-restraining materials, such as metal pieces, wood, resins including polyacetal, polymethyl methacrylate, fluorocarbon resins, silicone, polycarbonate, and polyphenylene sulfide, and heavy materials of metals including SUS and brass.

[0028] As the noise-absorbing material, there can be used porous materials, viscoelastic materials, and the like, such as synthetic resins including glass wool, rock wool, polyurethane, polybutadiene rubber, polystyrene, styrene-butadiene rubber, nitrile-butadiene rubber, polyamide-based elastomer, and the like, synthetic rubbers, and natural rubber.

[0029] The weight of the mass additive can be not less than 3g, preferably, not less than 5g, and not greater than 60g. The weight of the mass additive can be not less than 3% of the mass of the photoconductor including a flange, preferably, not less than 5%, and not greater than 60%.

[0030] To show the form of the above-described mass additive being inserted into the photoconductor drum, for example, FIG. 1 is a sectional view showing an example of the photoconductor drum 1 having the mass additive inserted therein. A polystyrene thin plate 15, which has an outer diameter approximately equal to an inner diameter thereof, and is brought into contact with the inner surface of the photoconductor drum 1 by its own elasticity, is enclosed by the photoconductor drum

1 over the whole region of the effective chargeable width of charging section.

[0031] As for the arrangement position for the mass additive inside the photoconductor drum, the polystyrene thin plate 15 may be disposed at a longitudinal end of the photoconductor drum 1, or at a central portion thereof. Preferably, the polystyrene thin plate 15 is in contact with the inner surface of the photoconductor drum such that the polystyrene thin plate 15 can effectively suppress vibrations to suppress generation of charging noise caused by the vibrations.

[0032] The toner according to the image forming method of present invention is explained. The present inventors have carried out extensive investigation and study on the problem of the conventionally known image forming method using small particle-sized toners (in the present invention, toners having particle sizes of 2 to 10 μ m are referred to as "small particle-sized toner"), and found that differences are liable to occur in developing property and cleaning property between particles of the small particle-sized toners, and further the difference in adhesion (adhesive strength) to the photoconductor is liable to be increased between particles of the small particle-sized toners.

[0033] Further, the present inventors have found that in the small particle-sized toners, the differences of the developing property and the difference of the amount of adhesion

between the toners are increased as the toner particles become small in size. Although a mechanism itself for causing the phenomena is not clear, the present inventors have presumed as follows. That is, in the case of the large particle-sized toners, the difference of the adhesive forces between the toners against the photoconductor is not increased. However, as toner particles are reduced in size, the adhesive forces, which are inherent to the toners, against the photoconductor are increased. Consequently, the above differences between the particles are increased.

[0034] As the results of investigation, based on the study of the relationships between a particle size distribution of a small particle-sized toner, abnormal noises generated during cleaning operation, and cleaning property, the toner was configured to have a specific particle size distribution. It was found that by using the toner in combination with the photoconductor including the mass additive, it is possible to improve the problems of abnormal noises generated during cleaning operation and the cleaning property, described above.

[0035] More specifically, without reducing the amount of small particle-sized components existing in the toner, the present inventors paid attention to 50% particle size, which is the median of particle sizes of the whole toner. When analyzing the small particle-sized components which deviate in particle size from the 50% particle size, the present inventors paid attention to cumulative 75 % frequency particle sizes,

which are respectively accumulated from a larger volume particle size and a larger number particle size.

[0036] From the above, as described in claim 1, a ratio ($Dv50/Dp50$) of a 50% volume particle size ($Dv50$) of the toner to a 50% number particle size ($Dp50$) is 1.0 to 1.15, a ratio ($Dv75/Dp75$) of a cumulative 75% volume particle size ($Dv75$) from a larger volume particle size to a cumulative 75% number particle size ($Dp75$) from a larger number particle size is 1.0 to 1.20, and toner comprises toner particles having a particle size of $0.7 \times (Dp50)$ or less is not greater than 10 number %. Further, a cylindrical electrophotographic photoconductor including a mass additive therein, is used. Thereby, the present invention was achieved.

[0037] The toner according to the present invention is explained. The volume particle size and number particle size of the toner according to the present invention, and the ratio between the volume particle size and the number particle size will be described.

[0038] In view of obtaining the effect described in the present invention, it is preferable that the toner according to the present invention has a monodisperse particle size distribution. It is necessary that the ratio ($Dv50/Dp50$) of a 50% volume particle size ($Dv50$) to a 50% number particle size ($Dp50$) is 1.0 to 1.15. It is preferable that the ratio ($Dv50/Dp50$) is 1.0 to 1.13.

[0039] To suppress the ranges of variations in

transferability and the developing property, it is necessary that the ratio ($Dv75/Dp75$) of a cumulative 75% volume particle size ($Dv75$) from a larger volume particle size to a cumulative 75% number particle size ($Dp75$) from a larger number particle size is 1.0 to 1.20. It is preferable that the ratio is 1.1 to 1.19. Of the whole toner, it is necessary that a particle size of $0.7 \times (Dp50)$ or less in an amount is 10 number% or less. It is preferable the number of the toner particles in the toner is 5 to 9 number %.

[0040] The 50% volume particle size ($Dv50$) of the toner according to the present invention can be 2 to $8\mu\text{m}$, more narrowly 3 to $7\mu\text{m}$. The 50% number particle size ($Dp50$) of the toner according to the present invention can be 2 to $7.5\mu\text{m}$. More preferably, $Dp50$ is 2.5 to $7\mu\text{m}$. By setting the range, it is possible to notably obtain the effect of the invention.

[0041] Now, the cumulative 75% volume particle size ($Dv75$) (hereinafter this can be referred as $Dv75$) from a larger volume particle size is defined as a volume particle size in the volume particle size distribution where an accumulation of frequencies of volume particle sizes from the larger volume particle size is 75% of the total volume of the toner, and the cumulative 75% number particle size ($Dp75$) from the larger number particle size is defined as a number particle size in the number particle size distribution where an accumulation of frequencies of number particle sizes from the larger particle size is 75% of the total particle number of the toner.

[0042] In the present invention, the 50% volume particle size (Dv50), the 50% number particle size (Dp50), the cumulative 75% volume particle size (Dv75), the cumulative 75% number particle size (Dp75), and the like can be measured by using a "Coulter Counter TA-II", or a "Coulter Multisizer" (both of which are available from Coulter Electronics Inc.).

[0043] The photoconductor comprises a photosensitive layer formed on a cylindrical electrically conductive support, and can comprise a mass additive inside the support. By combining the toner described above and the electrophotographic photoconductor containing the mass additive, it is possible to markedly improve the problem of abnormal noises and curling of a blade during cleaning.

[0044] A description will be given of components of an electrostatic image-developing toner according to the present invention, components of a binder resin, which is one of the components of the toner, and preparation of the toner.

[0045] The toner according to the present invention contains at least colorants and a binder resin. The toner may be manufactured by carrying out pulverization and classification steps, or it may be produced by a so-called polymerization method, referred to hereinafter, for producing toner using resin particles obtained by polymerizing a polymerizable monomer. When the toner is produced by using the polymerization method, particularly, it is preferable to use a manufacturing method comprising salting-out/fusing resin

particles.

[0046] As the polymerizable monomer used in the polymerization method, a radical polymerizable monomer is used as a component, and a crosslinking agent may be used as required. Further, it is preferable that the polymerizable monomer contains at least one kind of radical polymerizable monomer having an acidic group or radical polymerizable monomer having a basic group, enumerated below.

[0047] (1) Radial Polymerizable Monomer

The components of the radial polymerizable monomer are not particularly limited, but conventionally known radical polymerizable monomers can be used. Further, it is possible to use one kind of monomer or a combination of two or more kinds of monomers so as to satisfy the requirement of characteristics.

[0048] Examples of the components of the radial polymerizable monomer include aromatic vinyl monomers, (meta)acrylate monomers, vinyl ester monomers, vinyl ether monomers, monoolefin monomers, diolefin monomers, and halogenated olefin monomers.

[0049] Examples of the aromatic vinyl monomers include styrene monomers and derivatives thereof, such as styrene, o-methylstyrene, m-methylstyrene, p-methylstyrene, p-methoxystyrene, p-phenylstyrene, p-chlorostyrene, p-ethylstyrene, p-n-butylstyrene, p-tert-butylstyrene, p-n-hexylstyrene, p-n-octylstyrene, p-n-nonylstyrene, p-n-decylstyrene, p-n-dodecylstyrene, 2,4-dimethylstyrene,

and 3,4-dichlorostyrene.

[0050] Examples of the (meta)acrylate monomers include methyl acrylate, ethyl acrylate, butyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, cyclohexyl acrylate, phenyl acrylate, methyl methacrylate, ethyl methacrylate, butyl methacrylate, hexyl methacrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, ethyl β -hydroxyacrylate, propyl γ -aminoacrylate, stearyl methacrylate, dimethylaminoethyl methacrylate, and diethylaminoethyl methacrylate.

[0051] Examples of the vinyl ester monomers include vinyl acetate, vinyl propionate, and vinyl benzoate.

[0052] Examples of the vinyl ether monomers include vinylmethylether, vinylethylether, vinylisobutylether, and vinylphenylether.

[0053] Examples of the monoolefin monomers include ethylene, propylene, isobutylene, 1-butene, 1-pentene, and 4-methyl-1-pentene.

[0054] Examples of the diolefin monomers include butadiene, isoprene, and chloroprene.

[0055] Examples of the halogenated olefin monomers include vinyl chloride, vinylidene chloride, and vinyl bromide.

[0056] (2) Crosslinking Agent

As a crosslinking agent, a radical polymerizable crosslinking agent may be added in order to improve characteristics of the toner. Examples of the radical polymerizable crosslinking agent include crosslinking agents

having two or more unsaturated bonds, such as divinyl benzene, divinyl naphthalene, divinyl ether, diethyleneglycol methacrylate, ethyleneglycol dimethacrylate, polyethyleneglycol dimethacrylate, and diallyl phthalate.

[0057] (3) Radical Polymerizable Monomer Having Acidic Group or Basic Group

Examples of the radical polymerizable monomer having an acidic group or the radical polymerizable monomer having a basic group include polymerizable monomers containing a carboxyl group, polymerizable monomers containing a sulfonic group, and amine polymerizable monomers, such as primary amine, secondary amine, tertiary amine, and a quaternary ammonium salt.

[0058] Examples of the polymerizable monomers containing a carboxyl group include acrylic acid, methacrylic acid, fumaric acid, maleic acid, itaconic acid, cinnamic acid, monobutyl maleate, and monooctyl maleate.

[0059] Examples of the polymerizable monomers containing a sulfonic group include sulfonated styrene, allyl sulfosuccinate, and octyl allylsulfosuccinate.

[0060] These may have a structure of a metal salt formed from an alkali metal, such as sodium or potassium, or a structure of a metal salt formed from an alkaline earth metal, such as calcium.

[0061] Examples of the radical polymerizable monomer having a basic group include amine compounds, such as dimethyl-aminoethyl acrylate, dimethylaminoethyl

methacrylate, diethylaminoethyl acrylate, diethylaminoethyl methacrylate, quaternary ammonium salts of the above four compounds, 3-dimethylaminophenyl acrylate, 2-hydroxy-3-methacryloxypropyltrimethyl ammonium salt, acryl amide, N-butylacryl amide, N,N-dibutylacryl amide, piperidylacryl amide, methacryl amide, N-butylmethacryl amide, N-octadecylacryl amide, vinyl pyridine, vinyl pyrrolidone, vinyl N-methylpyridinium chloride, vinyl N-ethylpyridinium chloride, N,N-diarylmethyl ammonium chloride, and N,N-diarylethyl ammonium chloride.

[0062] It is preferable that as the radical polymerizable monomer, the radical polymerizable monomer having an acidic group or the radical polymerizable monomer having a basic group is used within a range of 0.1 to 15 mass % of the total of monomers. Further, preferably, the radical polymerizable crosslinking agent is used within a range of 0.1 to 10 mass % with respect to the total of radical polymerizable monomers, though depending on the characteristics thereof.

[0063] [Chain Transfer Agent] In order to adjust a molecular weight, it is possible to use a chain transfer agent which is generally used. The chain transfer agent is not particularly limited, but octyl mercaptan, dodecyl mercaptan, tert-dodecyl mercaptan, n-octyl-3-ester mercaptopropionate, carbon tetrabromide, and styrene dimer are used.

[0064] [Polymerization Initiator] Any suitable radical polymerization initiators can be used as so long as they are

water-soluble. For example, persulfates (potassium persulfate, ammonium persulfate, etc.), azo compounds (4,4'-azobis(4-cyanovaleric acid and salts thereof, 2,2'-azobis(2-amidinopropane) salt, etc.), and peroxide compounds can be used as the radical polymerization initiators.

[0065] Further, the radical polymerization initiators can be used as Redox initiators by using them in combination with reducing agents as required. By using the Redox initiators, polymerization activity is increased, whereby it is possible to lower a polymerization temperature, and hence shortening of a polymerization time period can be expected.

[0066] Although any temperature may be selected as the polymerization temperature so long as it is equal to or higher than a lowest radical forming temperature, a temperature within a range of 50°C to 90°C is used. However, when a polymerization initiator for starting polymerization at ordinary temperature, e.g. a combination of hydrogen peroxide and a reducing agent (e.g. ascorbic acid) are used, it is also possible to carry out polymerization at room temperature or a temperature higher than the room temperature.

[0067] [Surfactant] To perform polymerization using the radical polymerizable monomers described above, it is required to disperse oil drops in an aqueous medium using a surfactant. The surfactants usable in this case are not particularly limited, but the following are examples of suitable ionic surfactants.

[0068] Examples of the ionic surfactants include

sulfonates (sodium dodecylbenzenesulfonate, sodium aryl alkyl polyethersulfonate, sodium 3,3-disulfondiphenylurea-4,4-diazo-bis-amino-8-naphthol-6-sulfonate, ortho-carboxybenzene-azo-dimethylaniline sodium, 2,2,5,5-tetramethyl-triphenylmethane-4,4-diazi-bis- β -naphthol-6-sulfonate, and the like), sulfuric acid ester salts (sodium dodecyl sulfate, sodium tetradecyl sulfate, sodium pentadecyl sulfate, sodium octyl sulfate, etc.), fatty acid salts (sodium oleate, sodium laurate, sodium caprate, sodium caprylate, sodium caproate, potassium stearate, calcium oleate, and the like.).

[0069] Further, nonionic surfactants as well can be used. Examples of the nonionic surfactants include polyethylene oxide, polypropylene oxide, a combination of polypropylene oxide and polyethylene oxide, esters of polyethylene glycol with higher fatty acids, alkylphenol polyethylene oxide, esters of polypropylene oxide with higher fatty acids, and sorbitan esters.

[0070] These are used mainly at the time of emulsion polymerization, but they may be used in some other steps or for other purposes.

[0071] [Colorants] As the colorants, there may be used, for example, inorganic pigments, organic pigments, and dyes.

[0072] As the inorganic pigments, there can be used conventionally known pigments. Examples of the inorganic pigments includes the following pigments.

[0073] As a black pigment, there can be used carbon black, such as furnace black, channel black, acetylene black, thermal black, and lampblack, and further magnetic powders, such as magnetite and ferrite.

[0074] The above organic pigments and dyes can be selectively used singly or in combination of a plurality thereof, as required. Further, the amount of organic pigment added is 2 to 20 mass %, preferably 3 to 15 mass %, with respect to the amount of polymer.

[0075] When the toner is used as a magnetic toner, it is possible to add the above-mentioned magnetite. In this case, from the viewpoint of giving predetermined magnetic properties, it is preferable to add an amount of 20 to 60 mass % to the toner.

[0076] As the organic pigments and the dyes, there can be used conventionally known pigments and dyes. Examples of the organic pigments and the dyes includes the following colorants.

[0077] Examples of the organic pigments for magenta or red include C.I. pigment red 2, C.I. pigment red 3, C.I. pigment red 5, C.I. pigment red 6, C.I. pigment red 7, C.I. pigment red 15, C.I. pigment red 16, C.I. pigment red 48:1, C.I. pigment red 53:1, C.I. pigment red 57:1, C.I. pigment red 122, C.I. pigment red 123, C.I. pigment red 139, C.I. pigment red 144, C.I. pigment red 149, C.I. pigment red 166, C.I. pigment red 177, C.I. pigment red 178, and C.I. pigment red 222.

[0078] Examples of the organic pigments for orange or yellow include C.I. pigment orange 31, C.I. pigment orange 43,

C.I. pigment yellow 12, C.I. pigment yellow 13, C.I. pigment yellow 14, C.I. pigment yellow 15, C.I. pigment yellow 17, C.I. pigment yellow 93, C.I. pigment yellow 94, C.I. pigment yellow 138, C.I. pigment yellow 180, C.I. pigment yellow 185, C.I. pigment yellow 155, and C.I. pigment yellow 156.

[0079] Examples of the organic pigments for green or cyan include C.I. pigment blue 15, C.I. pigment blue 15:2, C.I. pigment blue 15:3, C.I. pigment blue 16, C.I. pigment blue 60, and C.I. pigment green 7.

[0080] Further, examples of dyes include C.I. solvent red 1, C.I. solvent red 49, C.I. solvent red 52, C.I. solvent red 58, C.I. solvent red 63, C.I. solvent red 111, C.I. solvent red 122, C.I. solvent yellow 19, C.I. solvent yellow 44, C.I. solvent yellow 77, C.I. solvent yellow 79, C.I. solvent yellow 81, C.I. solvent yellow 82, C.I. solvent yellow 93, C.I. solvent yellow 98, C.I. solvent yellow 103, C.I. solvent yellow 104, C.I. solvent yellow 112, C.I. solvent yellow 162, and C.I. solvent blue 25, C.I. solvent blue 36, C.I. solvent blue 60, C.I. solvent blue 70, C.I. solvent blue 93, C.I. solvent blue 95, etc. It is also possible to use mixtures of these.

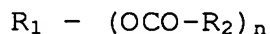
[0081] The above organic pigments and dyes can be selectively used singly or in combination of a plurality thereof, as required. Further, the amount of organic pigment added is 2 to 20 mass %, preferably 3 to 15 mass %, with respect to the amount of polymer.

[0082] It is also possible to use a colorant having its

surface modified. As a surface modifier, there can be used conventionally known surface modifiers. For example, a silane coupling agent, a titanium coupling agent, an aluminum coupling agent, etc. can be preferably used as the modifiers.

[0083] The toner according to the present invention may contain a release agent. As the release agent, there can be used low molecular-weight polyolefin wax, such as polypropylene and polyethylene, paraffin wax, Fischer-Trosch wax, ester wax, and the like. Further, ester wax represented by the following general formula (1) can be preferably used.

[0084] General Formula (1)



wherein, n designates an integer of 1 to 4, preferably 2 to 4, and more preferably 3 to 4, particularly preferably 4.

[0085] R_1 and R_2 represent hydrocarbon groups which may have substituents, respectively.

R_1 has 1 to 40 carbon atoms, preferably 1 to 20 carbon atoms, more preferably 2 to 5 carbon atoms.

R_2 has 1 to 40 carbon atoms, preferably 13 to 29 carbon atoms, more preferably 12 to 25 carbon atoms.

Examples of crystalline compounds according to the present invention are shown below. Of course, the present invention is not limited to the examples.

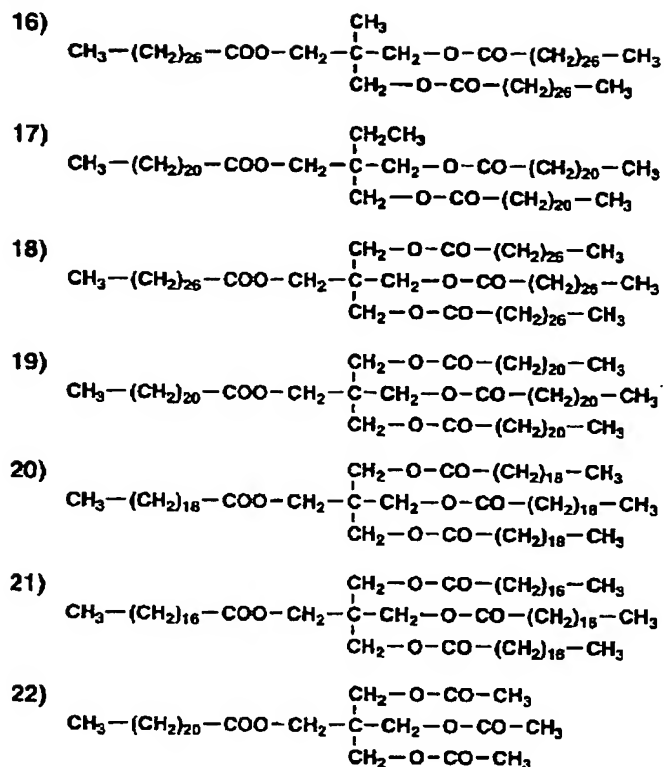
[0086]

[Chemical Formula 1]

- 1) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{17}-\text{CH}_3$
- 2) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{18}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{17}-\text{CH}_3$
- 3) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{21}-\text{CH}_3$
- 4) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{19}-\text{CH}_3$
- 5) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_8-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{20}-\text{CH}_3$
- 6)
$$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{20}-\text{CH}_3$$
- 7)
$$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{22}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3$$
- 8)
$$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{22}-\text{COO}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{| \text{C}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3$$
- 9)
$$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{26}-\text{COO}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{| \text{C}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3$$
- 10)
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \end{array}$$
- 11)
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \end{array}$$
- 12)
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \end{array}$$
- 13)
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \end{array}$$
- 14)
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \end{array}$$
- 15)
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \end{array}$$

[0087]

[Chemical Formula 2]



[0088] The above ester waxes are contained in resin particles, and has a function of adding an excellent fixing property (adhesiveness to an image support) to the toner obtained by fusing the resin particles.

[0089] The amount of the release agent according to the present invention, added to the toner is preferably 1 to 30 mass %, more preferably 2 to 20 mass %, and further preferably 3 to 15 mass %, with respect to the whole amount of the toner. Further, it is preferable that the toner according to the present invention is produced by carrying out steps of dispersing a monomer solution formed by dissolving the release agent in the

above polymerizable monomer, in water, polymerizing the polymerizable monomer, forming particles having the above-mentioned ester compounds contained in resin particles thereof as release agent, and salting out and fusing the resin particles with colorant particles.

[0090] The toner according to the present invention may further contain materials capable of adding various functions to the toner, in addition to colorants and the release agent. Concretely, a charge control agent or the like can be cited. The additional component can be added by various methods including a method of adding the component together with the resin particles and the colorant particles in the salting-out/fusing stage, thereby incorporating the component in the toner, and a method of adding the component to the resin particles themselves.

[0091] Similarly, as the charge control agent, it is possible to use various types of known charge control agents which can be dispersed in water. Examples of the charge control agents include nigrosine dye, metal salts of naphthenic acid or higher fatty acids, alkoxylated amines, quaternary ammonium salt compounds, azo metal complexes, metal salts of salicylic acid and metal complexes thereof.

[0092] The external additives used in the toner according to the present invention are explained. It is possible to add so-called external additives to the toner according to the present invention, so as to improve the fluidity and

electrostatic property of the toner, and enhance the cleaning property thereof. The external additives are not particularly limited, but as the external additives, there can be used various kinds of inorganic fine particles, organic fine particles, and a smoothing agent.

[0093] As the inorganic fine particles, there can be used conventionally known inorganic fine particles. For example, fine particles of silica, titania, aluminum, etc. can be preferably used. Preferably, the inorganic fine particles have hydrophobic property. Examples of the silica fine particles include R-805, R-976, R-974, R-972, R-812, and R-809 available from Nippon Aerosil Co., Ltd., HVK-2150 and H-200 available from Hoechst Company, TS-720, TS-530, TS-610, H-5, and MS-5 available from Cabot Corp.

[0094] Examples of the titania fine particles include T-805 and T-604 available from Nippon Aerosil Co., Ltd., MT-100S, MT-100B, MT-500BS, MT-600, MT-600SS, and JA-1 available from TAYCA Corp., TA-300SI, TA-500, TAF-130, TAF-510, and TAF-510T available from Fuji Titanium Industry Corp., IT-S, IT-OA, IT-OB, and IT-OC available from Idemitsu Kosan Co., Ltd.

[0095] Examples of the alumina fine particles include RFY-C and C-604 available from Nippon Aerosil Co., Ltd., and TTO-55 available from Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.

[0096] As the organic fine particles, there can be used spherical organic fine particles having a number average primary particle size of approximately 10 to 2000 nm. As the

organic fine particles, homopolymers, such as styrene, methyl methacrylate, and the like, or a copolymer of them can be used.

[0097] Examples of the smoothing agent include metallic salts of higher fatty acids, such as stearic acid salts of metals including zinc, aluminum, copper, magnesium, and calcium, oleic acid salts of metals including zinc, manganese, iron, copper, and magnesium, palmitic acid salts of metals including zinc, copper, magnesium, and calcium, linoleic acid salts of metals including zinc and calcium, and ricinoleic acid salts of metals including zinc and calcium.

[0098] Preferably, the amount of the external additives added to the toner is 0.1 to 5 mass %, with respect to the whole amount of the toner. Examples of methods of adding the external additives include methods using various kinds of conventionally known mixing apparatuses, such as a turbula mixer, a Henschel mixer, a Nauta mixer, and a V-type mixing machine.

[0099] A method for preparing the electrostatic image-developing toner according to the present invention is explained.

«Toner Preparing Method» Preferably, the toner of the present invention is prepared by a polymerization method including a process for dispersing the above-described polymerizable monomer or polymerizable monomer solution, which has a release agent dissolved therein, in an aqueous medium, and subjecting an aqueous dispersion system of the monomer solution to polymerization to thereby prepare a liquid

dispersion of resin particles containing the release agent, a fusing process for causing fusion of the resin particles using the liquid dispersion of resin particles, a filtering/washing process for separating the obtained toner particles from the aqueous medium by filtration, and washing the toner particles to thereby remove a surfactant and the like therefrom, a drying process for drying the washed toner particles, and an external additive-adding process for adding an external additive to the dried toner particles. Now, the above resin particles may be colored particles. Further, uncolored particles can be used as the resin particles. In this case, by adding the liquid dispersion of the colorant particles and so forth to the liquid dispersion of the resin particles, and then causing the fusion in the aqueous medium, it is possible to obtain colored particles.

[0100] As the fusing method, it is particularly preferable to perform salting-out/fusing using the resin particles generated by the polymerization process. Further, when uncolored resin particles are used, the resin particles and colorant particles can be salted out and fused in an aqueous medium.

[0101] Further, not only the colorant and the release agent but also the charge control agents, which are components of the toner, can be added as particles in this process.

[0102] In the above description, the term "aqueous medium" is intended to mean a medium having a water content of 50 mass %

or more. The components other than water include water-soluble organic solvents, such as methanol, ethanol, isopropanol, butanol, acetone, methyl ethyl ketone, and tetrahydrofuran. Out of the above organic solvents, alcohol-based organic solvents, such as methanol, ethanol, isopropanol, and butanol, which do not dissolve any resins, are particularly preferable.

[0103] In the present invention, a preferable polymerization method includes a method of adding a water-soluble polymerization initiator to a dispersion which is formed by dispersing a monomer solution prepared by dissolving a release agent in a monomer, in an aqueous medium having a surfactant with a concentration equal to or lower than a critical micelle concentration, dissolved therein, in the form of oil droplets by using mechanical energy, thereby causing radical polymerization of the monomer. In this case, an oil-soluble polymerization initiator may be added to the monomer.

[0104] A dispersing apparatus for conducting oil droplet dispersion is not particularly limited, but there may be used Clear Mix, an ultrasonic wave dispersing machine, a mechanical homogenizer, Manton Gaulin, or a pressure homogenizer.

[0105] The colorant itself may be used after surface modification thereof. The surface modification of the colorant is performed by dispersing the colorant in a medium, adding a modifier to the medium having the colorant dispersed therein, and then raising the temperature of the dispersion,

for reaction. After completion of the reaction, the colorant is filtered, subjected to the filtration and washing repeatedly with the same medium, and dried, to thereby obtain pigment treated by the surface modifier.

[0106] There is a method for preparing colorant particles by dispersing the colorant in an aqueous medium. Preferably, the colorant-dispersing process is carried out in the water in a state where the concentration of the surfactant has been made equal to or higher than the critical micelle concentration (CMC).

[0107] Although the dispersing machine used in the colorant-dispersing process is not particularly limited, it is preferable to employ pressure dispersing machines, such as Clear Mix, the ultrasonic wave dispersing machine, the mechanical homogenizer, Manton Gaulin, and the pressure-type homogenizer, and medium-type dispersing machines, such as a sand grinder, Getzmann Mill, and Diamond Fine Mill.

[0108] In the colorant-dispersing process, the aforementioned surfactant can be used. In the process for performing the salting-out/fusing, a salting-out agent comprised of a an alkali metal salt or an alkaline earth metal salt is added to water in which resin particles and colorant particles are present, as a flocculant to a concentration not lower than a critical flocculation concentration, and then the water is heated to a temperature equal to or higher than a glass transition temperature of the resin particles, whereby salting

out and fusing of the resin particles and the colorant particles are caused to proceed at the same time.

[0109] Examples of the alkali metal forming an alkali metal salt as the salting-out agent include lithium, potassium, sodium, etc., and examples of the alkaline earth metal forming an alkaline earth metal salt as the salting-out agent include magnesium, calcium, strontium, barium, etc. Among them, potassium, sodium, magnesium, calcium, and barium can be preferably used. Further, examples of the constituent substance of the salts include a chloride salt, a bromide salt, an iodide salt, a carbonate salt, a sulfate salt, and the like.

[0110] Although the method for attaining the particle size distribution of the toner is not particularly limited, it is possible to employ any of methods of controlling the particle size distribution e.g. by classification, control of a temperature and time during execution of association, and control of a manner of termination of the association.

[0111] As a particularly preferable method for attaining the particle size distribution of the toner, there can be used the method of controlling time, temperature, and a stopping speed of association in the water. More specifically, in the case of performing the salting-out/fusing, it is preferable to make as short as possible a time period over which the aqueous medium is left standing after addition of the salting-out agent. Although the reason for this is not clear, the flocculated state of particles is changed depending on a time period over which

the aqueous medium is left standing after the salting-out, causing variations in the particle size distribution and the surface property of a fused toner. The temperature at which the salting-out agent is added is not particularly limited.

[0112] In the present invention, it is preferable to employ a method of raising the temperature of the liquid dispersion of resin particles as quickly as possible to the temperature equal to or higher than the glass transition temperature of the resin particles. A time period required for raising the temperature of the liquid dispersion up to the target temperature is shorter than thirty minutes, preferably shorter than ten minutes. Further, it is required to quickly raise the temperature of the liquid dispersion of the resin particles, and preferably a temperature-raising rate in this case is $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Although the upper limit of the temperature-raising rate is not particularly definite, from the viewpoint of suppressing the generation of coarse big particles due to a rapid progress of the salting-out/fusing, it is preferable that the upper limit is equal to or lower than $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$. As an especially preferable method, there can be used a method of continuing the salting-out/fusing even after the temperature of the liquid dispersion of the resin particles is raised to a temperature equal to or higher than the glass transition temperature of the resin particles. This method makes it possible to cause the fusion to effectively proceed together with the growth of the particles, thereby making it possible

to enhance durability of the toner as a final product.

[0113] Further, if a divalent metal salt is used for salting-out and fusing the resin particles during execution of the associating process, it becomes possible to control particle sizes of the toner in particular. Although the reason is not clear, it is presumed that the use of the divalent metal salt makes it possible to increase a repulsive force in salting-out the resin particles, which makes it possible to effectively suppress the dispersion power of the surfactant, resulting in control of the particle size distribution.

[0114] Further, it is preferable that a monovalent metal salt and water are added for stopping the salting-out/fusing. The addition of the monovalent metal salt and water makes it possible to stop the salting-out, thereby making it possible to control of the presence of large particle-sized components and small particle-sized components.

[0115] In the case of a polymerization toner which is formed by associating or fusing resin particles with each other in an aqueous medium, by controlling the flow of the aqueous medium in a reaction vessel and temperature distribution in a fusing stage, further by controlling a heating temperature, stirring rotation rate and time in a shape-controlling process performed after the fusing process, it is possible to change the shape distribution and shapes of the whole of the toner as desired.

[0116] More specifically, in the case of the

polymerization toner which is formed by associating or fusing resin particles with each other, a stirring blade and a stirring bath, which are capable of forming a laminar flow of an aqueous medium in a reactor, and making uniform the temperature distribution within the reactor, are used to control temperatures, stirring rotation rates and time in the fusing process and the shape-controlling process, whereby it is possible to form toner having a shape coefficient and a uniform shape distribution. The reason for this is presumed as follows: When fusion is carried out in a field having the laminar flow formed therein, no strong stress is applied to particles (associated or flocculated particles) being subjected to flocculation and fusion, and at the same time the temperature distribution in the stirring bath is made uniform when the accelerated laminar flow exists therein, so that the shape distribution of fused particles is made uniform. Further, the fused particles are progressively made spherical by being heated and stirred in the shape-controlling process after the fusing process, and hence the shape of toner particles can be controlled as desired.

[0117] To control the toner according to the present invention for being a predetermined shape, it is preferable to cause the salting-out and the fusing to simultaneously proceed. The method of performing heating after formation of flocculated particles is liable to cause variation in the shape of the particles, and further, it is impossible to suppress generation

of fine particles. The reason is presumed that since the flocculated particles are heated, while being stirred, in the aqueous medium, resegmentation of the flocculated particles occurs, so that small particle-sized components tend to be generated.

[0118] The developing agent used in the present invention is explained. When the toner is mixed with a carrier so as to use them as a two-component developing agent, it is possible to use conventionally known materials, such as metals including iron, ferrite, and magnetite, and alloys of any of these metals and metals including aluminum and lead, as magnetic particles of the carrier. Particularly, ferrite particles are preferably used. The magnetic particles have volume average particle size of 15 to 100 μ m, and preferably 25 to 80 μ m.

[0119] Typically, the volume average particle size of a carrier can be measured by "HELOS" (available from SYMPATEC Corp.), which is a laser diffraction-type particle size distribution measuring apparatus equipped with a wet-type dispersion machine.

[0120] Preferably, the carrier is one having magnetic particles coated with a resin, or a so-called resin dispersion-type carrier having magnetic particles dispersed in a resin. Although the resin for coating the magnetic particles is not particularly limited, as the coating resin, there can be used e.g. olefin resin, styrene resin, styrene-acrylic resin, silicone resin, ester resin, fluorine-containing polymer resin,

etc. Further, although the resin for forming the resin dispersion-type carrier is not particularly limited, there can be used known resins, such as styrene-acrylic resin, polyester resin, fluorocarbon resin, and phenol resin.

[0121] The electrophotographic photoconductor according to the present invention will be described. In the present invention, a term "organic photoconductor" is intended to mean a photoconductor in which at least one of a charge generating substance and a charge transport substance, as a constituent of the electrophotographic photoconductor, is formed by an organic compound. Hereinafter, a cylindrical organic photoconductor will be described.

[0122] Conductive Substrate (Conductive Support)

As a conductive support according to the present invention, which is used as the photoconductor, a cylindrical conductive support is used. The term "cylindrical conductive support" is used to mean a support having a cylindrical shape that is required to be capable of forming images endlessly as it rotates. Preferably, the cylindrical conductive support has straightness within a range of 0.1 mm or less, and vibration within a range of 0.1 mm or less. If the straightness and vibration of the support exceed the above ranges, it becomes difficult for the support to form an excellent image.

[0123] The conductive support may be a metal drum made of aluminum, nickel, or the like, a plastic drum formed by depositing aluminum, tin oxide, indium oxide, or the like

thereon by a vapor deposition method, or a paper/plastic drum coated with a conductive substance. Preferably, the conductive support has a specific resistance of $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ or less at ordinary temperature.

[0124] Intermediate Layer

The intermediate layer (UCL) used for the photoconductor according to the present invention, is disposed between the conductive support and the photosensitive layer so as to improve adhesiveness between the conductive support and the photosensitive layer, or prevent injection of electric charge from the support. Examples of materials for the intermediate layer include polyamide resin, vinyl chloride resin, vinyl acetate resin, and copolymer resin containing repeating units of two or more of the above resins. Out of the above resins, the polyamide resin is preferable as a resin capable of suppressing an increase in residual potential due to repeated use thereof. Further, it is preferable that the intermediate layer formed by using the above resins has a film thickness of 0.01 to 0.5 μm .

[0125] An example of a most preferably used intermediate layer in the present invention is an intermediate layer which is formed by using a thermoset metallic resin obtained by thermosetting an organometallic compound, such as a silane coupling agent, and a titanium coupling agent. Preferably, the intermediate layer formed by using a thermoset metallic compound has a film thickness of 0.1 to 2 μm .

[0126] Another example of a preferable intermediate layer is an intermediate layer which contains a titanium oxide and a binder resin, and is formed by dispersing the titanium oxide in a binder resin solution, and applying the solution.

[0127] Titanium oxides can be used which are different in crystal form, particle size, and surface treatment state. A preferable example of the titanium oxides is a titanium oxide having an anatase-type crystal structure with particle sizes of 0.02 to 0.5 μ m, a more preferable example of the titanium oxides is a titanium oxide not having been subjected to any surface treatment, or a titanium oxide whose surface has been treated with organic silane.

[0128] As a binder contained in the intermediate layer, a polyamide resin is preferably used which excellently disperses titanium oxide, and is excellent in adhesiveness between the intermediate layer and the support, and between the intermediate layer and a layer formed thereon. Of course, the binder resin is not limited to the polyamide resin.

[0129] Hereinafter, a preferable photoconductive layer for the organic photoconductor according to the present invention is described.

Photosensitive Layer

The photosensitive layer for the organic photoconductor of the present invention may be of a one-layered structure in which one layer having a charge generating function and a charge transport function is formed on an undercoat layer, such that

the one layer. More preferably, however, the photosensitive layer is of a function-separated structure in which the photosensitive layer is divided into a charge generating layer (CGL) and a charge transport layer (CTL) such that the two layers separately have the respective functions of the photosensitive layer. If the photosensitive layer is of the function-separated structure, it is possible to suppress an increase in rest potential due to repeated use, and it is easy to control other electrophotographic characteristics according to the purpose. Preferably, a photoconductor for negative charging is configured such that a charge generating layer (CGL) is formed on an undercoat layer, and a charge transport layer (CTL) is disposed on the charge generating layer (CGL). In the case of a photoconductor for positive charging, the order of the layers in the layer structure is reverse to that of the photoconductor for negative charging. The most preferable construction of the photosensitive layer according to the present invention is the function-separated structure of the photoconductor for negative charging.

[0130] A description will be given of the structure of the photosensitive layer of the function-separated organic photoconductor for negative charging.

«Charge Generating Layer» The charge generating layer according to the present invention contains a charge generating substance and a binder resin and is formed by dispersing the charge generating substance in the binder resin solution, and

applying the solution.

[0131] The charge generating substance is a known phthalocyanine compound, preferably a titanyl phthalocyanine compound or a hydroxygallium phthalocyanine compound, and more preferably a titanyl phthalocyanine compound, such as the Y-type, A-type (β -type), or the like, of titanyl phthalocyanine, having a characteristic main peak at the Bragg angle 2θ with respect to a Cu-K α characteristic X-ray line (wavelength 1.54 Å). These oxy-titanyl phthalocyanines are disclosed in Jp-Tokukaihei-10-69107A. Further, the above-mentioned charge generating substances may be used singly or in combination of two or more kinds thereof, for example, the Y-type and the A-type, or in combination of the charge generating substances and polycyclic quinone, such as a perylene pigment.

[0132] As the binder for the charge generating layer, there can be used known resins, such as polystyrene resin, polyethylene resin, polypropylene resin, acrylic resin, methacrylic resin, vinyl chloride resin, vinyl acetate resin, polyvinylbutyral resin, epoxy resin, polyurethane resin, phenol resin, polyester resin, alkyd resin, polycarbonate resin, silicone resin, and melamine resin as well as copolymer resin including two or more of the above resins (e.g. vinyl chloride-vinyl acetate copolymer resin, vinyl chloride-vinyl acetate-maleic anhydride copolymer resin), and poly-vinylcarbazole resin. Of course, the binder resin for the charge generating layer is not limited to the above examples.

[0133] Preferably, the charge generating layer is formed by dispersing, with a dispersing machine, a charge generating substance in a solution prepared by dissolving a binder into a solvent, to thereby prepare a coating solution, applying the coating solution on a film by a coating machine such that the film has a predetermined film thickness, and then drying the coated film.

[0134] Examples of the solvent for dissolving the binder resin used for forming the charge generating layer include toluene, xylene, methylene chloride, 1,2-dichloroethane, methyl ethyl ketone, cyclohexadiene, ethyl acetate, butyl acetate, methanol, ethanol, propanol, butanol, methyl cellosolve, ethyl cellosolve, tetrahydrofuran, 1,4-dioxane, 1,3-dioxolan, pyridine, and diethylamine. Of course, the solvent is not limited to the above examples.

[0135] As for dispersing the charge generating substances, there can be used the ultrasonic wave dispersing machine, a ball mill, a sand grinder, a homomixer, etc., although the dispersing is not limited to the examples.

[0136] As the coating machine for forming the charge generating layer, there can be used an immersion coating machine, a ring coater, and the like, although the coating machine is not limited to the above machines.

[0137] Preferably, the mixing ratio of the charge generating substance to the binder resin is 1 to 600 parts by mass of the charge generating substance to 100 parts

(hereinafter the term "parts" is intended to mean "parts by mass") of the binder resin, more preferably 50 to 500 parts of the former to 100 parts of the latter. It is preferable that the film thickness of the charge generating layer is 0.01 to 5 μ m, though depending on characteristics of the charge generating substance, those of the binder resin, and the mixing ratio of the charge generating substance to the binder resin.

[0138] «Charge Transport Layer» The charge transport layer according to the present invention contains a charge generating substance and a binder resin, and is formed by dissolving the charge generating substance in the binder resin solution, and applying the solution.

[0139] Examples of the charge generating substance include not only charge generating substances expressed by a general formula in Jp-Tokugan-2000-360998, but also a mixture of two or more of carbazole derivatives, oxazole derivatives, oxadiazole derivatives, thiazole derivatives, thiadiazole derivatives, triazole derivatives, imidazole derivatives, imidazolone derivatives, imidazolidine derivatives, bisimidazolidine derivatives, styryl compounds, hydrazone compounds, pyrazoline compounds, oxazolone derivatives, benzimidazole derivatives, quinazoline derivatives, benzofuran derivatives, acridine derivatives, phenazine derivatives, aminostilbene derivatives, triarylamine derivatives, phenylenediamine derivatives, stilbene derivatives, benzidine derivatives, poly-N-vinylcarbazoles,

poly-1-vinylpyrene, and poly-9-vinylanthracene.

[0140] As the binder resin for the charge transport layer, there can be used known resins, such as polycarbonate resin, polyacrylate resin, polyester resin, polystyrene resin, styrene-acrylonitrile copolymer resin, polymethacrylate resin, and styrene-methacrylate copolymer resin. Among them, polycarbonate resin is preferably used. Further, BPA (bisphenol A), BPZ (bisphenol Z), dimethyl BPA, BPA-dimethyl BPA copolymer, and the like are preferably used since they are excellent in suppressing generation of cracks, and have high wear resistance and favorable charging characteristics.

[0141] Preferably, the charge transport layer is formed by dissolving a binder resin and a charge transport substance into a solvent to prepare a coating solution, applying the coating solution by a coating machine to a predetermined film thickness, and then drying the film of the coating.

[0142] Examples of the solvent for dissolving the binder resin and the charge transport substance include toluene, xylene, methylene chloride, 1,2-dichloroethane, methyl ethyl ketone, cyclohexadiene, ethyl acetate, butyl acetate, methanol, ethanol, propanol, butanol, tetrahydrofuran, 1,4-dioxane, 1,3-dioxolan, pyridine, and diethylamine. Of course, the solvent is not limited to the above examples.

[0143] Preferably, the mixing ratio of the charge transport substance to the binder resin is 10 to 500 parts by mass of the charge transport substance to 100 parts (hereinafter

the term "parts" is intended to mean "parts by mass") of the binder resin, more preferably 20 to 100 parts of the former to 100 parts of the latter.

[0144] Preferably, the film thickness of the charge transport layer is 10 to 100 μ m, and more preferably 15 to 40 μ m, though depending on characteristics of the charge transport substance, those of the binder resin, and the mixing ratio of the charge transport substance to the binder resin.

[0145] Further, an AO agent, an EA agent, a stabilizer, or the like may be added to the charge transport layer. As the AO agent, it is preferable to use an AO agent disclosed in Jp-Tokuganhei-11-200135. As the EA agent, it is preferable to use those disclosed in Jp-Tokukaisho-50-137543A, and Jp-Tokukaisho-58-76483A.

[0146] «Protective Layer» In order to increase durability of the toner, a protective layer may be formed on the charge transport layer. As the binder resin for the protective layer, there can be used known resins, such as polycarbonate resin, polyacrylate resin, polyester resin, polystyrene resin, styrene-acrylonitrile copolymer resin, polymethacrylate resin, and styrene-methacrylate copolymer resin. There may be also used siloxane-based resins disclosed in Jp-Tokukaihei-09-190004A, Jp-Tokukaihei-10-095787A, and Jp-Tokukaihei-2000-171990A.

[0147] In the above, the most preferable layer structure of the organic photoconductor in the present invention is

exemplified. However, the organic photoconductor may comprise layer structures other than the above.

[0148] Image Forming Apparatus and Image Forming Method

Next, an image forming method according to the present invention will be described with reference to the drawings.

[0149] FIG. 2 shows the construction of an electrophotographic printer as one of the examples of the image forming apparatus according to the present invention.

[0150] Reference numeral 1 designates an electrophotographic photoconductor drum, which has a photosensitive material, such as an organic photoconductor (OPC) or the like, formed on a substrate in the form of a cylinder or belt made of aluminum, nickel, or the like (the illustrated example has a cylindrical shape). The uniform charging is carried out on the surface of the photoconductor drum 1 by an charging roller 2 of a charging section. Next, scanning and exposing are carried out by a laser scanner 3 of an exposure section, based on an image signal. The laser scanner 3 scans blinking of a semiconductor laser by using a polygon scanner, and irradiates a laser beam on the photoconductor drum 1. Whereby an electrostatic latent image is formed on the photoconductor drum 1. The formed electrostatic latent image is developed by a developing unit 4 of developing section. For the development of the electrostatic latent image, jumping development, two-component development, FEED development, or the like is employed, and usually, in combination with reverse

development in which the toner is attached to portions whose electric potential is reduced by the lighting of the laser.

[0151] A toner image formed by the development of the electrostatic latent image is transferred to a transfer material by a charging roller of a transfer section. The transfer material is contained in a cassette 5, and sent out one by one, by a paper feed roller 6. It should be noted that the transfer material is also referred to as a recording material, an image support, transfer paper, etc., normally plain paper is used as the transfer material, but it is not particularly limited in the kind of material so long as it is flat-shaped and allows a toner image to be transferred thereto by the transfer section.

[0152] Actually, when a print signal is received from a host computer, the transfer material is fed by the paper feed roller 6, and sent to the position of a transfer roller 8 of the transfer section by a timing roller 7 in synchronism with the print signal. At the position of the transfer roller 8, a toner image is transferred onto the transfer material by the transfer roller 8. The transfer roller 8 is formed by a conductive elastic body having a low hardness. The transfer roller 8 is a mechanism in which the transfer is electrostatically carried out by a bias electric field at a nip section formed by the photoconductor drum 1 and the transfer roller 8.

[0153] The toner image transferred on the transfer

material is fixed by a fixing device 9 of the transfer section. Then, the transfer material is sent out of the apparatus by a exit roller 10, and exited to an exit tray 11. On the other hand, toner which is not transferred but remains on the photoconductor drum is cleaned by a blade of a cleaner 12 of a cleaning section.

[0154] FIG. 3 is a sectional view schematically showing the construction of a process cartridge which is removable to (capable of being inserted into or removed from) the image forming apparatus in FIG. 2. The process cartridge C supports the photoconductor drum 1, the charging roller 2, the developing unit 4, and the cleaner 12. Further, the process cartridge C is provided with a shutter 14 for protecting the photoconductor drum 1. The process cartridge C according to the present invention is only required to include at least one of the photoconductor drum 1, which is an image carrier, the charging section, the developing section, the transfer section, and the cleaning section.

[0155] The process cartridge is configured such that it is capable of freely driving the photoconductor drum for rotation, and further applying a desired voltage to the charging roller using an external high-voltage power supply.

[0156] The present invention is explained in more detail.
Contact Charging Section

 The charging section may be based on corona charging, or may also be based on contact charging effected by direct contact

with the photoconductor contact charging method. The contact charging has the merit of generating a reduced amount of ozone.

[0157] As the contact charging section, which is preferable for the present invention, there can be employed various charging members such as a magnetic brush type, an charging roller type, a blade type, a brush charging type, and the like. Among them, the charging members of the charging roller type and the magnetic brush type are preferable since they make it easy to obtain uniformity of charging. In the following, the charging by the charging roller type and the magnetic brush type will be described in detail.

[0158] «Charging Roller» In the present invention, it is possible to bring an charging roller formed by a conductive elastic member into contact with a photoconductor (image carrier) to apply a voltage to the charging roller, thereby electrically charging the photoconductor.

[0159] FIG. 4 shows the construction of an electrophotographic photoconductor drum as a body for electrostatic charging, and an charging roller as the contact charging section.

[0160] In FIG. 4, reference numeral 1 designates the photoconductor drum, which is comprised of a grounded conductive substrate 1a made of aluminum having a thickness of 1 mm, and an organic photosensitive layer 1b formed on the outer peripheral surface of the substrate 1a. The photoconductor drum 1 has an outer diameter of 30 mm, and is driven for rotation

in a direction indicated by an arrow in FIG. 4 at a predetermined peripheral velocity.

[0161] Reference numeral 2 designates the charging roller. The charging roller comprises a conductive core metal 2a made of an SUS (Steel Use Stainless; JIS), and a conductive elastic layer 2b formed on the outer peripheral surface of the conductive core metal 2a and made of polyurethane rubber containing carbon. The charging roller 2 has an outer diameter of 12 mm. Further, the charging roller 2 is brought into pressure contact with the surface of the photoconductor drum 1 by spring members, which is not shown, at opposite ends in the direction of the length of the conductive core metal 2a (in a direction perpendicular to the page of FIG. 2). Accordingly the charging roller 2 is driven for rotation.

[0162] When a predetermined voltage is applied to the charging roller 2 by a high-voltage power supply 8, the surface of the photoconductor drum 1 is charged to a predetermined potential. Preferably, the voltage applied to the charging roller 2 is an oscillation voltage obtained by superimposing the AC voltage on the DC voltage. The term "oscillation voltage" is intended to mean a voltage whose voltage value periodically varies with the lapse of time.

[0163] It is preferable for purposes of obtaining uniformity of charging that the oscillation voltage has a peak-to-peak voltage two or more times as high as a voltage at the start of charging the surface of the photoconductor drum

1 by applying only the DC voltage to the charging roller 2. Further, the waveform of the oscillation voltage is not limited to a sinusoidal waveform, but it may be may be a rectangular waveform, a triangular waveform or a pulse waveform, but the sine waveform which does not contain harmonic components is preferable from the viewpoint of preventing charging noises. Furthermore, the waveform of the oscillation voltage may be that of the pulse waveform which is formed by turning on and off the DC voltage.

[0164] For the charging roller type, there may be employed any of a DC charging method of applying the DC voltage to the roller, and an induction charging method of applying the AC voltage to the roller.

[0165] The frequency f of the voltage applied in the dielectric charging method may be optionally chosen, and to prevent strobing, i.e. stripes, an appropriate frequency can be chosen according to the relative speed of the conductive elastic roller and the image carrier. This relative speed may be determined by the size of the contact area between the conductive elastic roller and the image carrier.

[0166] The conductive elastic roller comprises a core metal and a layer of a conductive elastic member (also simply referred to as "the conductive elastic layer" or "the conductive rubber layer") coated around the core metal.

[0167] Examples of a rubber composition usable for forming the above conductive rubber layer include polynorbornene rubber,

ethylene-propylene rubber, chloroprene rubber, acrylonitrile rubber, silicone rubber, and so forth. These rubbers can be used singly or in the form of a mixture rubber comprised of two or more of them.

[0168] To add conductivity to the above rubber composition, the rubber composition is blended with an electrical conductivity additive. Examples of suitable electrical conductivity additives include known carbon black (furnace carbon black or Ketjen black), metal powders of tin oxide and the like. The correct amount of the conductivity additive used is 5 to 50 parts per 100 parts of the whole amount of the rubber composition.

[0169] In addition to a rubber substrate, a foaming agent, and the conductivity additive, a rubber chemical and a rubber additive may be blended in the rubber composition to form an electrically conductive foam rubber composition. As the rubber chemical and the rubber additive, there can be used vulcanizing agents, such as sulfur and peroxide, vulcanizing assistants, such as hydrozincite and stearic acid, vulcanization accelerators, such as a sulfenamide-based vulcanization accelerator, a thiuram-based vulcanization accelerator, a thiazole-based vulcanization accelerator, and a guanidine-based vulcanization accelerator, antiaging agents, such as an amine-based antiaging agent, a phenol-based antiaging agent, a sulfur-based antiaging agent, and a phosphorus-based antiaging agent, as well as antioxidant agents,

ultraviolet ray absorbers, ozone deterioration inhibitors, and adhesion additives. Further, various kinds of reinforcing agents, friction-coefficient regulating agents, and inorganic fillers, such as silica, talc, and clay, can be selectively used as desired. Preferably, the conductive rubber layers have DC specific volumetric resistance within a range of 10^3 to $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$.

[0170] Further, in order to prevent toner or the like remaining on the surface of the photoconductor from adhering to the charging member, a releasing coating layer may be formed on the outer surface of the conductive elastic layer. The coating layer has functions of preventing oil from oozing from the elastic layer, and eliminating unevenness of resistance of the elastic layer to make the resistance of the elastic layer can be made uniform, protecting the surface of the charging roller, adjusting the hardness of the charging roller, and so forth.

[0171] The coating layer may be made of any type insofar as it satisfies the requirement of the above physical properties, and may have a one layer structure or a multilayer structure. As the materials, hydrin rubber, polyurethane rubber, and resins, such as nylon, polyvinylidene fluoride, and polyvinylidene chloride can be cited. Further, it is preferable that the coating layer has a thickness of 100 to $1000 \mu\text{m}$, and a resistance value of 10^5 to $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$. Preferably, the resistance value of the coating increases toward the its outer surface. To adjust the resistance of the coating layer,

a method may be employed in which a conductive substance, such as carbon black, a metal, and a metal oxide is caused to be contained therein.

[0172] To adjust the surface roughness R_z of the charging roller, it is preferable to cause powder to be contained in the surface layer (conductive elastic layer or coating layer) of the charging roller. Although it may be any of inorganic and organic powders, it is particularly preferable to use a silica powder when the inorganic powder is used.

[0173] As the organic powder, there can be used urethane resin particles, nylon particles, silicone rubber particles, epoxy resin particles, and so forth. These resins may be used singly or in a mixture of two or more kinds thereof. A suitable powder may be selected from substances which can adjust the surface roughness R_z of the surface layer to a range of 0.05 to 10.0 μm . However, it is easy to attain a desired range of the surface roughness, when the particle size of a powder is in a range of 1 to 20 μm . If the particle size of a powder exceeds 20 μm , the surface roughness R_z as well exceeds 10.0 μm , which prevents the desired goal from being attained. Inversely, when the particle size of a powder is smaller than 1 μm , the surface roughness R_z of the powder is liable to be smaller than 0.05 μm , which also prevents the desired goal from being attained.

[0174] The preferable range of the surface roughness R_z is between 0.05 to 10.0 μm , since the filming of the toner on the surface of the roller is markedly exhibited when the surface

roughness R_z exceeds $10.0\mu\text{m}$, whereas when the surface roughness R_z is smaller than $0.05\mu\text{m}$, adhesiveness between the charging roller and the photoconductor drum is increased to increase a contact area therebetween, whereby it is impossible to suppress charging noises.

[0175] It is preferred that the amount of a powder contained in the surface layer is 5 to 20 parts by mass per 100 parts by mass of a resin, and the powder is dispersed.

[0176] The charging roller according to the present invention can be manufactured e.g. in the following manner: First, a rotational shaft (core metal) made of metal is placed in a mold having a cylindrical molding space, a material for forming a conductive elastic body layer is filled in the mold, and the conductive elastic body layer is formed around the outer peripheral surface of the rotational shaft by carrying out vulcanization. Then, the rotational shaft having the conductive elastic body layer formed on the outer peripheral surface thereof is taken out. On the other hand, a material, such as a urethane resin or the like, a powder, a conductivity additive, and other additives are blended, and the blend is mixed and stirred e.g. by using a ball mill to thereby prepare a mixture of materials for forming a surface layer. Then, this mixture is coated on the surface of the rotational shaft having the conductive elastic body layer by a dip method, a roll coating method, or a spray coating method, to a uniform thickness, dried, and heated for curing. Thus, an charging roller with a

two-layer structure can be manufactured.

[0177] Preferably, the charging roller obtained as above is formed such that the surface roughness R_z of the surface layer thereof, which is the outermost layer of the roller, is in a range of 0.05 to 10.0 μm .

[0178] A bias voltage comprised of a DC component and an AC component is applied to the charging roller 2 (and the transfer roller 8) appearing in FIG. 2 from the power supply, whereby the photoconductor drum 1 is charged, and a toner image is transferred to a transfer material in a state where a very small amount of ozone is generated. The bias voltage is comprised of a DC bias of ± 500 to 1000 V under normal conditions, and an AC bias of 100 Hz to 10 kHz, 200 to 3500 V (p-p), superimposed on the DC bias..

[0179] The charging roller 2 and the transfer roller 8 are driven or forced for rotation by being brought into pressure contact with the photoconductor drum 1.

[0180] The pressure contact with the photoconductor drum 1 is set to a range of 0.10 to 1.0 N/cm, and the rotational speed of the roller is set to be once to eight times as fast as the peripheral velocity of the photoconductor drum 1.

[0181] The charging roller 2 (and the transfer roller 8) is/are comprised of a core metal, and a rubber layer which is formed on the outer periphery of the core metal as a conductive elastic member made of chloroprene-rubber, urethane rubber, silicone rubber, or the like, or alternatively a sponge layer

formed of the same. Preferably, the charging roller 2 (and the transfer roller 8) is/are configured to have a protective layer formed by a releasing fluorocarbon resin or silicone resin having a thickness of 0.01 to 1 μ m, at the outermost layer thereof.

[0182] «Magnetic Brush» Next, the magnetic particles for forming the charging magnetic brush is explained.

[0183] FIG. 5 shows the arrangement of a contact-type magnetic brush charging device, and FIG. 6 shows the relationship between an AC bias voltage applied by the charging device appearing FIG. 5, and a charge potential.

[0184] In general, when the volume average particle size of magnetic particles forming the charging magnetic brush is large, napping of the magnetic brush formed on a charging magnetic particle conveyer (carrier) is made rough, so that even if the photoconductor drum is charged while being vibrated by an electric field, unevenness of the magnetic brush is liable to occur, which brings about the problem of unevenness of charging. To solve this problem, it is only required to reduce the volume average particle size of magnetic particles. As the results of experiments, the desired effect starts to be produced when the volume average particle size is reduced to 200 μ m or less. Particularly, when the volume average particle size is reduced to 150 μ m or less, no problem is actually brought about by the roughness of napping of the magnetic brush. However, when the particles become too small in size, they are made liable

to adhere to the surface of the photoconductor drum during charging or fly without adhering to the surface. Although this phenomenon is related to the strength of the electric field acting on the particles, and the intensity of magnetization of the particles, in general, it markedly occurs when the volume average particle size of the particles is reduced to 20 μ m or less.

[0185] From the above, it is preferable that the volume average particle size of the magnetic particles not larger than 200 μ m and not smaller than less and 20 μ m or more, and the magnetic particles having particle sizes equal to or smaller than a half of the number average particle size of the magnetic particles are equal to or smaller than 30% in number. The intensity of magnetization employed is preferably 3.75×10^{-5} to 12.5×10^{-5} wb·m/kg.

[0186] The above magnetic particles can be obtained by subjecting particles of any of ferromagnetic substances, which are the same as those described above as the magnetic materials of the magnetic carrier particles of the conventional two-component developing agent, including metals of iron, chromium, nickel, cobalt, and the like, and compounds and alloys of these, such as triiron tetroxide, γ -ferric oxide, chromium dioxide, manganese monoxide, ferrite, manganese-copper based alloys, or alternatively particles obtained by coating surfaces of the above magnetic substance particles with a resin, such as a styrene resin, a vinyl resin, a ethylene resin, a

rosin-modified resin, an acrylic resin, a polyamide resin, an epoxy resin, a polyester resin, or the like, or resin particles obtained by producing resins containing dispersed magnetic substance fine particles, to particle size selection by the conventionally known average particle size selection.

[0187] Further, if magnetic particles are formed into a spherical shape, it is also possible to obtain advantageous effects that a particle layer formed on the carrier can be made uniform, and further a high bias voltage can be uniformly applied to the carrier. More specifically, the spherical shape of magnetic particles produces the following advantageous effects: (1) In general, magnetic particles are more easily magnetically attracted in the longitudinal direction thereof. However, the directional property is eliminated by forming the particles into a spherical shape. Therefore, the magnetic particle layer is uniformly formed, thereby making it possible to prevent occurrence of locally low-resistance regions and unevenness of the layer thicknesses. (2) As magnetic particles come to have a higher resistance, edge portions existing in the conventional particles are eliminated to prevent concentration of an electric field to the edge portion. As a consequence, even if a high bias voltage is applied to the carrier of the charging magnetic particles, the discharge occurs uniformly over the surface of the photoconductor drum, whereby unevenness of charging can be prevented.

[0188] As the spherical particles which produce the

advantageous effects as described above, conductive magnetic particles are preferable which are formed such that they have a resistivity in a range between 10^5 to $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$. This value of resistivity is obtained by filling particles in a vessel having a cross-sectional area of 0.50 cm^2 for tapping, then placing a load of 1 kg/cm^2 on the particles, and reading a current value produced when a voltage generating an electric field of 1000 V/cm is applied between the load and a bottom electrode. If the resistivity is low, when a bias voltage is applied to the carrier, electric charge is injected into the magnetic particles, so that the magnetic particles become liable to adhere to the surface of the photoconductor drum, and the photoconductor drum becomes easy to undergo dielectric breakdown due to the bias voltage. On the other hand, if the resistivity is high, the electric charge injection does not occur to prevent the magnetic particles from being charged.

[0189] Further, it is desirable that magnetic particles used for the contact-type magnetic brush charging device have a small specific gravity and an appropriate maximum magnetization so as to cause the magnetic brush formed by the magnetic particles to be swiftly moved by a vibrating electric field, and moreover inhibit the particles from flying out. More specifically, it has been found that satisfactory results can be obtained by using magnetic particles having a true specific gravity of 6 or less, and a maximum magnetization of 3.75×10^{-5} to $12.5 \times 10^{-5} \text{ wb} \cdot \text{m/kg}$, in particular, 2.5×10^{-5} to 10.0×10^{-5}

wb·m/kg.

[0190] With the above all things considered, it is desirable that magnetic particles are made spherical in shape such that the ratio of a major axis to a minor axis of each magnetic particle is at least three or less, they have no projections, such as needle-like portions and edge portions, and their resistivity is preferably in a range between 10^5 to $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$. Such spherical magnetic particles are manufactured by selecting as spherical substance particles as possible, by carrying out making-spherical treatment after forming dispersed resin particles using as fine magnetic substance particles as possible, in the case of particles of a magnetic substance fine particle-dispersed system, or by forming dispersed resin particles by a spray dry method.

[0191] Referring to FIG. 5 and FIG. 6, the magnetic brush charging device 120 as the charging section is comprised of a cylindrical charging sleeve 120a which is made e.g. of an aluminum material or a stainless material, as a charging magnetic particle carrier arranged in a manner opposed to the rotating photoconductor drum 1, such that it rotates at a location (charging location T) close to the photoconductor drum rotation 1 toward the same side (in the counterclockwise direction in the case of the sleeve 120a) as the side toward which the photoconductor drum 1 rotates (in the clockwise direction in the case of the photoconductor drum 1), a magnet body 121 disposed in the charging sleeve 120a and having north

poles and south poles, a magnetic brush of magnetic particles formed on the outer peripheral surface of the charging sleeve 120a by the magnet body 121, for charging the photoconductor drum 1, a scraper 123 for scraping off magnetic particles of the magnetic brush on the charging sleeve 120a at an N-N magnetic pole portion of the magnet body 121, a stirring screw 124 for stirring magnetic particles in the magnetic brush charging device 120, or causing used magnetic particles to flood from an exit 125 of the magnetic brush charging device 120 for discharging the same when new magnetic particles are supplied, and a nap-regulating plate 126 for regulating the nap of the magnetic brush. Preferably, the charging sleeve 120a is rotatable with respect to the magnet body 121 such that it is rotated at a location opposed to the photoconductor drum 1 in the same direction (counterclockwise direction in the case of the charging sleeve 120a) as the direction of movement of the photoconductor drum 1, at a peripheral velocity 0.1 to 1.0 times as fast as that of the photoconductor drum 1. Further, as the charging sleeve 120a, there is used an electrically conductive carrier to which a charging bias voltage can be applied. Particularly, an electrically conductive carrier is preferably used which is configured to contain a magnet body 121 having a plurality of magnetic poles provided inside the conductive charging sleeve 120a on the surface of which a particle layer is formed. In the carrier constructed as above, the magnetic particle layer formed on the surface of the conductive charging

sleeve 120a moves with an undulation caused by relative rotation of the sleeve 120a with respect to the magnet body 121. Therefore, even when the magnetic particle layer formed on the surface of the conductive charging sleeve 120a has a little unevenness in layer thickness due to successive supply of new magnetic particles, an adverse influence of the unevenness of the layer thickness is sufficiently accommodated by the undulation of the magnetic particle layer, so that no actual problem is brought about. Preferably, the surface of the conductive charging sleeve 120a has an average surface roughness of 5.0 to 30 μ m, so as to stably carry magnetic particles. This is because an extremely smooth surface of the sleeve 120a makes it impossible to carry a sufficient amount of magnetic particles, whereas an extremely rough surface of the sleeve 120a causes an overcurrent to flow from convex portions of the surface. In both of the cases, uneven charging is liable to occur. To obtain the required surface roughness, the sandblast treatment is preferably employed. Preferably, the charging sleeve 120a has an outer diameter of 5.0 to 20 mm. This makes it possible to secure a contact region required for charging. If the contact region is too large, an extremely large charging current is caused to flow, whereas if the contact region is too small, unevenness of charging is made liable to occur. Further, when the charging sleeve 120a is caused to have a small outer diameter as described above, magnetic particles are made liable to fly out or attach to the photoconductor drum

1 by centrifugal force. Therefore, it is preferable that the linear velocity of the charging sleeve 120a is almost the same as, or slower than the moving velocity of the photoconductor drum 1.

[0192] Further, it is preferable that the magnetic particle layer formed on the surface of the charging sleeve 120a has a uniform thickness after sufficiently scraping off magnetic particles by regulation. When the amount of magnetic particles existing in the charging region on the surface of the charging sleeve 120a is too large, the magnetic particles are not sufficiently vibrated, thereby causing abrasion of the photoconductor and unevenness of charging, and making an overcurrent liable to flow to increase drive torque of the charging sleeve 120a. Inversely, when the amount of magnetic particles existing in the charging region on the surface of the charging sleeve 120a is too small, there occurs a portion whose contact with the photoconductor drum 1 is incomplete. This causes attachment of the magnetic particles to the photoconductor drum 1 or unevenness of charging. After conducting many experiments, it has been found that the amount of adhering magnetic particles in the charging region is preferably 100 to 400 mg/cm², particularly preferably 200 to 300 mg/cm². It should be noted that the above amount of the adhering magnetic particles is an average value in the charging region of the charging brush.

[0193] A peripheral surface of the photoconductor drum 1

is brought into sliding contact with the charging sleeve 120a of the magnetic brush charging device 120 for charging the photoconductor drum 1. To the charging sleeve 120a is applied a charging bias obtained by superimposing an AC bias AC3 on a DC bias E3 as required. In this case, for example, as the DC bias E3 is used a voltage between -100 to -500 V, having the same polarity (minus polarity in the present embodiment) as the toner, and as the AC bias AC3 is used a voltage between 300 to 500 V(p-p) with a frequency of 1 to 5 kHz. Between the charging sleeve 120a and the photoconductor drum 1, there is formed a vibrating electric field by application of the voltage of the above AC bias AC3, so that an electric charge is smoothly injected from the magnetic brush to the photoconductor, whereby a uniform high-speed charging is performed.

[0194] The magnetic brush on the charging sleeve 120a, after having charged the electrophotographic photoconductor drum 1, is dropped from the charging sleeve 120a by the scraper 123 at the N-N magnetic pole portion provided in the magnet body 121, and stirred by the stirring screw 124 rotating at a portion close to the charging sleeve 120a toward the opposite side (in the counterclockwise direction) to the side toward which the charging sleeve 120a rotates (in the counterclockwise direction). After that, the magnetic brush is formed again and carried to the charging portion T.

[0195] As shown in FIG. 6, the relationship between a peak-to-peak voltage V(p-p) of the AC bias AC3 in the charging

bias and the charge potential is characterized in that as the peak-to-peak voltage $V(p-p)$ is increased, the charge potential is increased, and the charge potential is saturated at a value approximately equal to a value V_S of the DC bias E_3 in the charging bias at a fixed peak-to-peak voltage $V(p-p)$ of V_1 , and hardly changes even if the peak-to-peak voltage $V(p-p)$ is made larger than the fixed voltage V_1 . While the electric resistance of magnetic particles is changed depending on environmental conditions, it is increased e.g. due to fusion of toner to surfaces of magnetic particles as the magnetic particles are used. Therefore, a characteristic curve of newly used magnetic particles is positioned on a left side as indicated by a solid line (a), whereas a characteristic curve of magnetic particles after a long-term use is positioned on a right side as indicated by a dotted line (b).

[0196] In the contact-type charging device for the image forming apparatus according to the present invention, the voltage value of the DC bias E_3 corresponding to the charge potential is set to a predetermined value when the power is turned on, or before printing operation is started, and a charging bias obtained by progressively increasing the peak-to-peak voltage $V(p-p)$ of the AC bias AC_3 from a low value is applied. An electrometer ES detects changes in the charge potential of the photoconductor drum 1 occurring at this time. The detected charge potential is converted to a digital value by an A/D converter, and then inputted to a control section (CPU).

The control section defines the value of the peak-to-peak voltage $V(p-p)$ obtained when the charge potential has reached a saturation point, i.e. the predetermined value V_S , as a proper bias value V_1 , and instructs printing operation.

[0197] More specifically, when the printing operation is to be carried out, the value V_1 of the $V(p-p)$ of the AC bias AC3 is determined by progressively increasing (sweeping) the AC bias AC3 from a low value, and a bias signal is outputted from the control section. After converted to an analog value by a D/A converter, this control signal is delivered to the AC bias AC3, which outputs the determined peak-to-peak voltage value V_1 . At this time, a predetermined value V_2 stored in a memory for execution of replacement of deteriorated magnetic particles is read out, and compared with the value of the peak-to-peak voltage V_1 . The resistance of magnetic particles is increased as the toner is mixed therein, so that the proper bias value V_1 is increased as the magnetic particles are used for printing operation. When the proper bias value V_1 is increased, the peak-to-peak voltage $V(p-p)$ to be applied to the DC bias E3 is also increased, thereby causing a state incapable of charging. Image forming operation is continued so long as the measured value is smaller than the predetermined value V_2 indicative of incapability of charging, but when the measured value is larger than the predetermined value V_2 , the control section delivers a signal for stopping the image forming operation, whereby the image forming operation is stopped, and

a failure of the charging device is displayed in a display of an operation section, not shown. In response to the display, a supply bottle 220 for supply of charging magnetic particles to the charging device 120 is set in the magnetic brush charging device 120, and a lid, not shown, formed in the bottom of the supply bottle 220 is opened to drop and supply the magnetic particles in the magnetic brush charging device 120. Although in the above description, the electrometer ES is used to detect the charge potential of the electrophotographic photoconductor drum 1, this is not limitative, but there may be used a method in which a DC ammeter is connected to a bias power supply to change the AC bias $V(p-p)$, and the peak-to-peak voltage $V(p-p)$ obtained when the current value has reached a saturation point is defined as a proper bias value $V1$, whereby the proper bias value $V1$ and the predetermined value $V2$ are compared with each other so as to supply magnetic particles when the predetermined value $V2$ exceeds the value $V1$.

[0198] Further, during maintenance of the image forming apparatus, or periodically upon execution of 50000 times of printing operations, charging magnetic particles are replaced. Whenever printing operation is performed for maintenance according to data stored in the memory, or periodically e.g. upon execution of 50000 times of printing operations, the control section delivers a magnetic particle-replacing signal. In response to the magnetic particle-replacing signal, a drive motor, not shown, is driven for rotating a supply roller 221

disposed in the supply bottle 220 set in advance, whereby the whole amount of magnetic particles within the supply bottle 220 is dropped into the magnetic brush charging device 120 by one operation. The control may be provided such that after supply of the magnetic particles, removal of the empty supply bottle 220 and setting of a new supply bottle 220 places the image forming apparatus in an operative state. Further, when the periodic supply of magnetic particles is executed, magnetic particles may be supplied in the following manner: The control section displays a supply signal at the operation section, not shown, e.g. by flashing of a lamp or the like, and a supply bottle 220 is sets in the magnetic brush charging device 120, and then the lid, not shown, formed in the bottom surface of the supply bottle 220 is opened to supply the magnetic particles.

[0199] The dropped magnetic particles are carried by the rotated charging sleeve 120a, scraped off the surface of the charging sleeve 120a by the scraper 123, and supplied to the bottom of the magnetic brush charging device 120. Then, used magnetic particles contained in the magnetic brush charging device 120 are caused to flood from the exit 125 by the stirring screw 124 rotated counterclockwise, and collected through a duct DB by a magnetic particle-collecting container 300 in common use. At this time, it is preferable that the amount of magnetic particles supplied from the supply bottle 220 to the magnetic brush charging device 120 by one operation is 20 to 50 mass % with respect to all the magnetic particles to be

contained in the magnetic brush charging device 120. If the amount is smaller than 20 mass %, the amount of newly supplied magnetic particles is too small so that replacing effect cannot be obtained, which prevents excellent charging from being performed, whereas if the amount is larger than 50 mass %, new magnetic particles flood from the exit.

[0200] According to the charging device described above, it is possible to maintain an excellent charging performance for a long time period, without deteriorating magnetic particles in the charging device.

[0201] Developing Agent and Developing Condition

Next, a description will be given of the developing agent and developing conditions used in the present invention.

[0202] Although the toner according to the present invention may be used both for a single-component developing agent and a two-component developing agent, it is preferably used for a two-component developing agent.

[0203] When the toner is used for the single-component developing agent, the toner as it is may be directly used as a nonmagnetic single-component developing agent, but normally it is used as a magnetic single-component developing agent by causing magnetic particles having a volume average particle size of approximately 0.1 to 5 μ m to be contained in toner particles. As the method of causing magnetic particles to be contained in the toner, there is generally employed a method of causing magnetic particles to be contained in nonspherical

toner particles, similarly to the colorant.

[0204] Further, the toner can be used for the two-component developing agent, by mixing the same with a carrier. In this case, as magnetic particles of the carrier, there are used conventionally known materials, such as metals including iron, ferrite, and magnetite, and alloys of these metals with aluminum, lead, and the like. Particularly, ferrite particles are preferably used. The magnetic particles have a volume average particle size of 15 to 100 μ m, and preferably 25 to 60 μ m.

[0205] Typically, the volume average particle size of a carrier can be measured by "HELOS" (available from SYMPATEC Corp.), which is a laser diffraction-type particle size distribution measuring apparatus equipped with a wet-type dispersion machine.

[0206] The carrier is preferably one having magnetic particles further coated with a resin, or a so-called resin dispersion-type carrier having magnetic particles dispersed in a resin. Although the composition of the resin for coating the magnetic particles is not particularly limited, there can be used e.g. olefin resin, styrene resin, styrene-acrylic resin, silicone resin, ester resin, fluorine-containing polymer resin, etc. Further, although the resin for forming the resin dispersion-type carrier is not particularly limited, there can be used known resins, such as styrene-acrylic resin, polyester resin, fluorine resin, and phenol resin.

[0207] Further, as the development method, there can be

used both a contacting development method and a non-contacting development method. When the non-contacting development method is employed, it is possible to perform normal development by non-contacting development, and reversal development by non-contacting development. The absolute value of a DC developing electric field is 1×10^3 to 1×10^5 V/cm, preferably, 5×10^3 to 10^4 V/cm. If the absolute value of the DC developing electric field is smaller than 10^3 V/cm, underdevelopment is caused, resulting in an insufficient image density, whereas if the absolute value exceeds 10^5 V/cm, the image quality becomes coarse, causing fogging of the image.

[0208] As to the AC bias, the voltage thereof is between 0.5 to 4 kV(p-p), preferably between 1 to 3 kV(p-p), while the frequency thereof is between 0.1 to 10 kHz, preferably between 2 to 8 kHz. If the voltage of the AC bias is smaller than 0.5 kV(p-p), toner particles adhering to the carriers are not released to cause insufficient non-contacting development, which results in an insufficient image density. Further, if the voltage of the AC bias exceeds 4 kV(p-p), carriers in the developing agent fly to be attached to the photoconductor. Further, if the frequency of the AC bias is lower than 0.1 kHz, the release of toner particles from the carriers becomes insufficient, which results in underdevelopment and lowered image density. Further, if the frequency of the AC bias exceeds 10 kHz, the toner cannot follow up changes in the electric field, which causes defective development to lower image density.

[0209] Cleaning Section

Although there are a large number of cleaning section, at present, a cleaning blade method is used in almost all the cases. In this method, the cleaning can be performed under a wide range of conditions, and exhibit stable cleaning characteristics. However, due to the use of a rubber blade which is pressed against the photoconductor, there sometimes occur vibrations and unusual noise, and curling of blade is liable to occur.

[0210] For example, in the image forming apparatus shown in FIG. 2, after the transfer of an image, a cleaning device 12 corresponding to the cleaning section is brought into pressure contact with the photoconductor drum 1, thereby cleaning the photoconductor drum 1, and makes the same ready for a next image forming operation.

[0211] In this case, a wide range of cleaning blades can be used as the cleaning blade irrespective of a material thereof, so long as they have rubber elasticity. Of these blades, a blade made of polysilicone or polyurethane, particularly, the blade made of polyurethane is preferable.

[0212] FIG. 4 is a diagram schematically showing one of examples of the color image forming apparatus used in the present invention.

[0213] A color electrophotographic image forming apparatus has a body having first, second, third, and fourth image forming sections Pa, Pb, Pc, and Pd arranged in parallel

with each other. The image forming sections have the same construction, and form respective visible images (toner images) of different colors.

[0214] The image forming sections Pa, Pb, Pc, and Pd include respective dedicated electrostatic latent image carriers (electrophotographic photoconductor drums) 1a, 1b, 1c, and 1d. Images on the electrophotographic photoconductor drums (sometimes simply referred to as photoconductor drum) 1a, 1b, 1c, and 1d, formed by the respective image forming sections Pa, Pb, Pc, and Pd are transferred onto a recording material (also referred to as a "transfer material") which is carried by a recording material carrier 18 moved along a path adjacent to the image forming sections. Further, the images transferred onto the recording material are fixed by a fixing section (fixing device) 10y by being heated under pressure, and the recording material is exited onto a tray 61.

[0215] Next, a latent image forming section of each image forming section will be described. Around the peripheries of the photoconductor drums 1a, 1b, 1c, and 1d, there are disposed charge-eliminating exposure lamps 21a, 21b, 21c, and 21d, drum-charging devices 2a, 2b, 2c, and 2d, laser beam-emitting exposure devices 17a as image exposure section, potential sensors 22a, 22b, 22c, and 22d. The photoconductor drums 1a, 1b, 1c, and 1d, whose static electricity is eliminated by the charge-eliminating exposure lamps 21a, 21b, 21c, and 21d, are uniformly charged by the drum-charging devices 2a, 2b, 2c, and

2d. And then, the electrophotographic photoconductor drums 1a, 1b, 1c, and 1d are exposed to laser beams emitted by the laser beam-emitting exposure devices 17a, whereby electrostatic latent images having undergone color separation processing are formed on the electrophotographic photoconductor drums 1a, 1b, 1c, and 1d according to image signals. The image forming apparatus can suitably employ, as the above image exposure section, not only the laser beam-emitting exposure devices 17a but also known multi-valued exposure section which can emit a beam in a plurality of levels of light quantity in addition to a an off (zero quantity)-level, for each of units of image elements (pixels), as in the case of an LED (light emitting diode) array exposure device.

[0216] The electrostatic latent images formed on the photoconductor drums 1a, 1b, 1c, and 1d are developed by the developing section into visible images. More specifically, the developing section includes developing devices 3a, 3b, 3c, and 3d having predetermined amounts of developing agents of cyan, magenta, yellow, and black colors contained therein, respectively, so as to develop the electrostatic latent images formed on the electrophotographic photoconductor drums 1a, 1b, 1c, and 1d into visible images (toner images).

[0217] Next, a description will be given of a transfer section. A recording material 6y held in a recording material-holding cassette 60 is supplied to the recording material carrier 18 via a resist roller.

[0218] When the recording material carrier 18 starts to be rotated, a recording material is carried from the resist roller to the recording material carrier 18. At this time, an image-writing signal is turned ON, and an image is formed on the first electrophotographic photoconductor drum 1a in appropriate timing.

[0219] Disposed below the first electrophotographic photoconductor drum 1a are a transfer charging device 4a and a transfer urging member 41a. A uniform urging force is applied toward the photoconductor drum by the transfer urging member 41a, and at the same time an electric field is imparted by the transfer charging device 4a, whereby the toner image on the photoconductor drum 1a is transferred onto the recording material. At this time, the recording material is held on the recording material carrier 18 by an electrostatic attraction force, and the recording material is carried to the second image forming section Pb, where the next transfer operation is carried out. In the following, toner images formed by the third and fourth image forming sections Pc and Pd are transferred onto the recording material by the same method as described above. The recording material has static electricity thereof eliminated by a separation charging device (separation electrode) 9y, whereby it is released from the recording material carrier 18 due to reduced electrostatic attraction force, and is carried to the fixing section (fixing device) 10y.

[0220] The fixing section 10 is comprised of a fixing

roller 71, a pressurizing roller 72, heat-resistant cleaning members 73 and 74 for cleaning the respective rollers 71 and 72, heaters 75 and 76 for heating the respective rollers 71 and 72, an oil applying roller 77 for applying a release agent oil, such as dimethylsilicone, to the fixing roller 71, an oil sump 78 for supplying the release agent oil, and a thermistor 79 for control of a fixing temperature.

[0221] After the transfer of the toner images, toners and the like remaining on the photoconductor drums 1a, 1b, 1c, and 1d are cleaned by photoconductor-cleaning sections 5a, 5b, 5c, and 5d, to be made ready for the next latent image-forming operation to be successively performed. Further, the toners and the like remaining on the recording material carrier 18 have static electricity thereof eliminated by a belt charge-eliminating device, to thereby eliminate an electrostatic attraction force thereof, and then are cleaned by a cleaning device 62 provided with a non-woven fabric, in the present example. As the cleaning device 62, it is possible to use a fur brush, a blade, and a device using them in combination.

[0222]

[Example] Now, Examples of the present invention will be described in detail. Of course, the present invention is by no means limited to these Examples. It should be noted that in the following, "parts" means "parts by mass".

Ethanol: 300 parts

A solution of a mixture of these was prepared to form an intermediate layer dispersion 3.

[0227] «Preparation of Photoconductor»

Photoconductor 1

The following intermediate layer coating solution 1 was prepared, and applied to a washed cylindrical aluminum substrate by a dip coating method, whereby an intermediate layer having a dry film thickness of 2 μ m was formed. The intermediate layer was dried slowly at a low temperature such that Benard cells were stably produced. More specifically, the intermediate layer was dried at 60°C for 90 minutes, and then further dried at 40°C for 30 minutes.

[0228] <Intermediate layer (UCL) Coating Liquid 1>

The intermediate layer dispersion 1 was diluted with the same solvent mixture by a factor of two, was allowed to stand overnight, and thereafter filtrated (filter; Rigimesh filter available from Nippon Pall Corporation; nominal filtration accuracy; 5 μ , pressure; 50kPa)

[0229] The components of the following composition were mixed, and dispersed by the sand mill, whereby a charge generating layer coating liquid was prepared. This coating liquid was deposited by the dip coating method, whereby a charge generating layer having a dry film thickness of 0.3 μ m was formed on the intermediate layer.

[0230] <Charge Generating Layer (CGL) Coating Liquid>

Y-type oxy-titanyl phthalocyanine (maximum peak angle of X-ray diffraction by a Cu-K α characteristic X-ray is 27.3 at 2 θ): 20g

Polyvinylbutyral (# 6000-C, available from Denki Kagaku Kogyo KK): 10 parts

Butyl-t-acetate: 700 parts

4-methoxy-4-methyl-2-pentanone: 300 parts

The components of the following composition were mixed, and dissolved, whereby a charge transport layer coating liquid was prepared. This coating liquid was deposited on the charge generating layer by the dip coating method, and a charge transport layer having a film thickness of 24 μ m was formed, whereby the photoconductor 1 was prepared.

[0231] <Charge Transport Layer (CTL) Coating Liquid>

Charge transport material

[N-(4-methylphenyl)-N-{ 4-(β -phenylstyryl)phenyl} -p-toluidine: 75 parts

Polycarbonate resin "Iupilon-Z300" (available from Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc.): 100 parts

THF/toluene (volume ratio 7/3): 750 parts

Photoconductor 2

A photoconductor 2 was prepared in the same manner as the photoconductor 1 was prepared except that the intermediate layer dispersion 2 was used in place of the intermediate layer dispersion 1 used in preparing the photoconductor 1, and the intermediate layer was formed to have a dry film thickness of

0.5 μ m.

[0232] Photoconductor 3

A photoconductor 3 was prepared in the same manner as the photoconductor 1 was prepared except that the intermediate layer dispersion 3 was used in place of the intermediate layer dispersion 1 used in preparing the photoconductor 1, and the intermediate layer was formed to have a dry film thickness of 0.5 μ m.

[0233] Photoconductor 4

A photoconductor 4 was prepared in the same manner as the photoconductor 1 was prepared except that a cylindrical aluminum substrate subjected to anodic oxidation sealing was used for the substrate.

[0234] «Mass additive»

Mass additive 1. A plate (300mm long \times 70mm wide \times 10mm thick, 12.2g) made of a resin foam "Calm Flex F9M" (available from INOAC Corp) brought into intimate contact with the inner surface of the photoconductor drum (corresponding to 11% of the mass of the photoconductor including a flange).

[0235] Mass additive 2. A plate (the same size as above, 11.7g) made of a resin foam "Calm Flex F6" (available from INOAC Corp) brought into intimate contact with the inner surface of the photoconductor drum (corresponding to 10% of the mass of the photoconductor including the flange).

[0236] Mass additive 3. A plate (the same size as above) made of a polystyrene foam brought into contact with the inner

surface of the photoconductor drum by using its own elasticity (corresponding to 5% of the mass of the photoconductor including the flange).

[0237] Mass additive 4. A cylindrical iron body having a weight of 60g adhered to the inner surface of a central portion of the photoconductor drum (corresponding to 54% of the mass of the photoconductor including the flange).

[0238] Mass additive 5. A semi-cylindrical aluminum body having a weight of 15g adhered to the inner surface of a portion of the photoconductor drum, 3cm away from the center of the electrophotographic photoconductor drum (corresponding to 13% of the mass of the photoconductor including the flange).

[0239] Mass additive 6. A plate having a thickness of 3mm (corresponding to 5% of the mass of the photoconductor including the flange) made of polyphenylene sulfide, brought into contact with the inside of the photoconductor drum by using its own elasticity.

[0240] «Developing Agent»

«Preparation of Latex 1» A separable flask having a capacity of 5000ml and equipped with a stirring device, a temperature sensor, a cooling pipe, and a nitrogen-introducing device was charged with a solution obtained by dissolving 7.08g of anionic activator (sodium dodecylbenzenesulfonate: SDS) in 2760g of ion-exchange water, and the internal temperature was raised to 80°C, with stirring at a stirring speed of 230 rpm under a nitrogen gas stream. 72.0g of an exemplified compound

19 was added to a monomer consisting of 115.1g of styrene, 42.0g of n-butyl acrylate, and 10.9g of methacrylic acid, and the resulting mixture was heated to 80°C to dissolve the exemplified compound to thereby prepare a monomer solution. Then, the above heated solutions were mixed and dispersed by using a mechanical dispersing apparatus having a circulation path, whereby emulsified particles dispersed with a uniform dispersed particle size was prepared. After that, an initiator solution prepared by dissolving 0.84g of polymerization initiator (potassium persulfate: KPS) in 200g of ion-exchange water was added to the dispersion, and the system was heated with stirring at 80°C for three hours, whereby latex particles were prepared. A solution prepared by dissolving 7.73g of polymerization initiator (KPS) in 240ml of ion-exchange water was added to the obtained latex particles, and after 15 minutes, when the temperature was 80°C, a mixture consisting of 383.6g of styrene, 140.0g of n-butyl acrylate, 36.4g of methacrylic acid, and 14g of n-octyl-3-melcaptopropionic acid ester was dropwise added over 120 minutes. The resulting system was heated with stirring for 60 minutes, and then cooled down to 40°C, whereby latex particles were obtained. The latex particles will be referred to as the "latex 1".

[0241] «Preparation of Colored Particles»

(Preparation of Colored Particles 1Bk) 9.2g of sodium n-dodecyl sulfate was dissolved in 160ml of ion-exchange water, with stirring. While stirring the solution, 20g of Regal 330R

(carbon black available from Cabot Corporation) was gradually added thereto, and then dispersed using Clear Mix. A particle size of the colorant particles in the obtained colorant dispersion was measured using the electrophoretic light scattering spectrophotometer "ELS-800" (available from Ōtsuka Electronics Co., Ltd.). The measured particle size was 120nm in weight average particle size. The dispersion will be referred to as the "colorant dispersion 1".

[0242] A four-neck flask having a capacity of 5 liters and equipped with a temperature sensor, a cooling pipe, a nitrogen-introducing device, and a stirring device was charged with 1250g of the "latex 1", 2000ml of ion-exchange water, and the "colorant dispersion 1". After the internal temperature was adjusted to 30°C, 5mol/liter of aqueous sodium hydroxide solution was added to the mixture to adjust the pH to 10.0. Then, to the resulting liquid mixture, a solution prepared by dissolving 52.6g of magnesium chloride hexahydrate in 72ml of ion-exchange water was added with stirring at 30°C over 5 minutes. The mixture was allowed to stand for 2 minutes, and the temperature of the system started to be raised up to 90°C over 5 minutes (temperature-raising rate of 12°C/min). In this state, particle sizes of the growing particles were measured using the "Coulter Counter TA-II", and when the volume average particle size reached 4.3μm, a solution prepared by dissolving 115 g of sodium chloride in 700 ml of ion-exchange water was added to stop the growth of the particles. Further, the salting

out/fusing of particles was continued by heating at a liquid temperature of $85 \pm 2^{\circ}\text{C}$ for 8 hours with stirring. Subsequently, the system was cooled down to 30°C at a cooling rate of $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$, and hydrochloric acid was added to adjust the pH to 2.0, followed by stopping the stirring operation. The generated colored particles were filtered and washed, and then, dried in a warm air flow at 40°C , to thereby obtain colored particles. The colored particles obtained will be referred to as the "colored particles 1Bk".

[0243] (Preparation of Colored Particles 1Y)

Colored particles were obtained in the same manner as the colored particles 1Bk were prepared except that C.I. pigment yellow 185 was used in place of the carbon black used in preparing the colored particles 1Bk. The colored particles obtained will be referred to as the "colored particles 1Y"

[0244] (Preparation of Colored Particles 1M)

Colored particles were obtained in the same manner as the colored particles 1Bk were prepared except that C.I. pigment red 122 was used in place of the carbon black. The colored particles obtained will be referred to as the "colored particles 1M".

[0245] (Preparation of Colored Particles 1C)

Colored particles were obtained in the same manner as the colored particles 1Bk were prepared except that C.I. pigment blue 15:3 was used in place of the carbon black. The colored particles obtained will be referred to as the "colored particles (1C)".

[0246] (Preparation of Colored Particles 2Bk, 3Bk, 4Bk, and 5Bk) Colored particles 2Bk, 3Bk, 4Bk, and 5Bk were obtained in the same manner as the colored particles 1Bk were prepared except that manufacturing conditions for manufacturing the colored particles 1Bk were changed to manufacturing conditions shown in Table 1.

[0247] (Preparation of Colored Particles 6Bk to 8Bk)

Colored particles 6Bk to 8Bk were obtained in the same manner as the colored particles 1Bk were prepared except that manufacturing conditions for manufacturing the colored particles 1Bk were changed to manufacturing conditions shown in Table 1, and the growth of the particles was stopped when the volume average particle size reached $3.8\mu\text{m}$, whereby the colored particles 6Bk to 8Bk were prepared.

[0248] (Preparation of Colored Particles 9Bk to 11Bk)

Colored particles 9Bk to 11Bk were obtained in the same manner as the colored particles 1Bk were prepared except that manufacturing conditions for manufacturing the colored particles 1Bk were changed to manufacturing conditions shown in Table 1, and the growth of the particles was stopped when the volume average particle size reached $5.5\mu\text{m}$, whereby the colored particles 9Bk to 11Bk were prepared.

[0249] (Preparation of Colored Particles 12Bk and 13Bk)

Colored particles 12Bk and 13Bk were obtained in the same manner as the colored particles 1Bk were prepared except that the growth of the particles was stopped when the volume average

particle size reached 1.5 μ m, and 9.3 μ m, whereby the colored particles 12Bk and 13Bk were prepared, respectively.

[0250] (Preparation of Colored Particles 4Y)

Colored particles were obtained in the same manner as the colored particles 4Bk were prepared except that C.I. pigment yellow 185 was used in place of the carbon black. The colored particles obtained will be referred to as the "colored particles 4Y".

[0251] (Preparation of Colored Particles 4M)

Colored particles were obtained in the same manner as the colored particles 4Bk were prepared except that C.I. pigment red 122 was used in place of the carbon black. The colored particles obtained will be referred to as the "colored particles 4M".

[0252] (Preparation of Colored Particles 4C)

Colored particles were obtained in the same manner as the colored particles 4Bk were prepared except that that C.I. pigment blue 15:3 was used in place of the carbon black. The colored particles obtained will be referred to as the "colored particles 4C".

[0253] Manufacturing conditions for manufacturing the colored particles are shown in Table 1, and the physical properties of the colored particles obtained are shown in Table 2.

[0254]

[Table 1]

COLORED PARTICLE NUMBER	ADDED AMOUNT OF MAGNESIUM CHLORIDE (g)	TEMPERATURE-RAISING RATE (°C/min)	SALTING-OUT/FUSING	
			LIQUID TEMPERATURE	HOLDING TIME (HOURS)
COLORED PARTICLE 1BK	52.6	12	85±2°C	8
COLORED PARTICLE 1Y	52.6	12	85±2°C	8
COLORED PARTICLE 1M	52.6	12	85±2°C	8
COLORED PARTICLE 1C	52.6	12	85±2°C	8
COLORED PARTICLE 2BK	52.6	20	90±2°C	6
COLORED PARTICLE 3BK	52.6	5	90±2°C	6
COLORED PARTICLE 4BK	26.3	12	85±2°C	8
COLORED PARTICLE 5BK	78.9	12	85±2°C	8
COLORED PARTICLE 6BK	52.6	12	85±2°C	8
COLORED PARTICLE 7BK	43.3	12	85±2°C	8
COLORED PARTICLE 8BK	78.9	12	85±2°C	8
COLORED PARTICLE 9BK	52.6	12	85±2°C	8
COLORED PARTICLE 10BK	35.5	12	85±2°C	8
COLORED PARTICLE 11BK	78.9	12	85±2°C	8

[0255]

[Table 2]

COLORED PARTICLE NUMBER	50% VOLUME AVERAGE PARTICLE SIZE (Dv50) (µm)	50% NUMBER AVERAGE PARTICLE SIZE (Dp50) (µm)	Dv50/ Dp50	CUMULATIVE 75% VOLUME PARTICLE SIZE (Dv75) (µm)	CUMULATIVE 75% NUMBER PARTICLE SIZE (Dp75) (µm)	Dv75/ Dp75	NUMBER % OF PARTICLES NOT GREATER THAN 0.7 × Dp50
COLORED PARTICLE 1BK	4.6	4.3	1.07	4.1	3.7	1.11	7.8
COLORED PARTICLE 1Y	4.6	4.3	1.07	4.1	3.7	1.11	7.6
COLORED PARTICLE 1M	4.7	4.4	1.07	4.2	3.7	1.14	7.9
COLORED PARTICLE 1C	4.6	4.3	1.07	4.1	3.7	1.11	7.8
COLORED PARTICLE 2BK	4.8	4.5	1.07	4.2	3.7	1.14	5.5
COLORED PARTICLE 3BK	4.5	4.1	1.1	4	3.4	1.18	8.2
COLORED PARTICLE 4BK	4.6	3.7	1.24	4.1	3.1	1.32	13.6
COLORED PARTICLE 4Y	4.6	3.7	1.24	4.1	3.1	1.32	13.6
COLORED PARTICLE 4M	4.6	3.7	1.24	4.1	3.1	1.32	13.5
COLORED PARTICLE 4C	4.6	3.7	1.24	4.1	3.1	1.32	13.3
COLORED PARTICLE 5BK	4.7	4.3	1.09	4.1	3.6	1.14	6.3
COLORED PARTICLE 6BK	3.9	3.7	1.05	3.3	2.8	1.18	6.8
COLORED PARTICLE 7BK	3.8	3.4	1.12	3.2	2.7	1.18	11.3
COLORED PARTICLE 8BK	3.9	3.8	1.03	3.3	2.8	1.18	6.3
COLORED PARTICLE 9BK	5.6	5.3	1.06	5.1	4.5	1.13	8.5
COLORED PARTICLE 10BK	5.5	4.8	1.15	4.9	4	1.23	12.5
COLORED PARTICLE 11BK	5.7	5.4	1.06	5.1	4.4	1.16	6.3
COLORED PARTICLE 12BK	1.5	1.4	1.08	1.2	1.0	1.16	8.5
COLORED PARTICLE 13BK	9.3	8.7	1.07	7.8	7.1	1.10	6.8

[0256] (Preparation of Toner Particles) To the obtained colored particles 1Bk to 13Bk, the colored particles 1Y, 1M, 1C, 4Y, 4M, and 4C, 1 mass % of hydrophobic silica (number average primary particle size: 12nm, degree of hydrophobicity: 68), and hydrophobic titanium oxide (number average primary particle size: 20nm, degree of hydrophobicity: 63) were added, and mixed by the Henschel mixer, whereby toners 1Bk to 13Bk, toners 1Y to 1C, and toners 4Y to 4C were obtained.

[0257] It should be noted that the physical properties, such as shapes and particle sizes, of the toners were the same as data of the physical properties of the colored particles shown in Table 2.

[0258] (Preparation of Developing Agents) Each of the above types of toner particles is mixed with ferrite carrier particles coated with silicone resin, and having a volume average particle size of 60 μ m, whereby developing agents 1Bk to 13Bk, developing agents 1Y to 1C, and developing agents 4Y to 4C, all of which have a tone concentration of 6%, were prepared, respectively.

[0259] Subsequently, the above photoconductors 1 to 4, the mass-adding bodies, the developing agents were combined with each other as indicated in Table 3 (Examples 1 to 12, and Comparative Examples 1 to 6), to form images by using evaluating machines, such as modified machines 1 and 2 of "Sitios 7040" (digital copying machine, available from Konica Corporation), and obtained images were evaluated for comparison.

[0260] Modified Machine 1

The charging device was changed from a scorotron to the charging roller appearing in FIG. 4.

[0261] Modified Machine 2

The charging device was changed from a scorotron to the charging roller appearing in FIG. 4.

[0262] «Evaluation of Image Quality» 100,000
copies of an original image formed by a character image, a photo of a human face, an all white image, and an all black image, each having a pixel ratio of 70%, and occupying one of four equal areas of the original image, were continuously copied, and evaluated after termination of the continuous copying operation.

[0263] Criteria for evaluations are shown hereinafter.
The results of the evaluations are shown in Table 3.

Fogging: Absolute reflection density of the all white image was measured by using a Macbeth reflection densitometer "RD-918".

[0264]

A ... 0.005 or less (favorable)

B ... 0.005 or more and smaller than 0.01 (level
presenting no practical problems)

D ... 0.01 or more (presenting practical problems)

Sharpness: determined by fine-line images

On the other hand, sharpness was determined based on generational copies of a Japanese Kanji letter "塵" in Mincho

typeface/9.6 point. The character image of "塵" was copied through ten generations, and it was visually checked by ten persons whether or not the character image is legible as a letter, whereby the number of generations of legible letter was determined based on an average value of evaluations values of the ten persons.

[0265]

A ... 9 generations or more (favorable)

B ... 5 to 8 generations (level presenting no practical problems)

D ... 4 generations or less (presenting practical problems)

Unevenness of halftone: determined based on the difference ($\Delta HD = \text{maximum density} - \text{minimum density}$) in a halftone image

A ... 0.05 or less (favorable)

B ... 0.05 or more and smaller than 1 (level presenting no practical problems)

D ... 0.1 or more (presenting practical problems)

«Evaluation of Cleaning Property»

Ranks of abnormal noises (e.g. blade squeaking), and curling of blade, which occurred during the continuous copying operation. The cleaning was performed by the blade cleaning method.

[0266]

A ... There occurred no abnormal noise nor curling of

blade. Cleaning property as well is favorable.

C ... There occurred abnormal noises or curling of blade.

D ... There occurred both abnormal noises and curling of blade.

[0267] Uneven abrasion (Film thickness of each photoconductor was measured at 50 locations thereof at intervals equally spaced in the horizontal and vertical directions with respect to the axis of the cylinder, whereby differences in film thickness dependent on the locations of the photoconductor were determined.)

A ... Maximum difference $2\mu\text{m}$ or less (favorable)

B ... Difference 2 to $4\mu\text{m}$ (level presenting no practical problems)

D ... Difference larger than $4\mu\text{m}$ (presenting practical problems)

The results of the evaluation are shown in Table 3.

[0268]

[Table 3]

EXAMPLE/ COMPARATIVE EXAMPLE	ELECTRO- PHOTOGRAPHIC PHOTO- CONDUCTOR NO.	MASS ADDITIVE	DEVELOPING AGENT No.	EVALUATING MACHINE	IMAGE EVALUATION			CLEANING PROPERTY	UNEVEN ABRASION
					FOCUS	SHARPNESS	HALFTONE UNEVENNESS		
EXAMPLE 1	1	1	1BK	MODIFIED MACHINE 1	A	A	A	B	A
COMPARATIVE EXAMPLE 1	1	NONE	1BK	MODIFIED MACHINE 1	B	A	D	D	D
EXAMPLE 2	2	2	2BK	MODIFIED MACHINE 1	B	B	A	B	B
EXAMPLE 3	2	3	2BK	MODIFIED MACHINE 1	B	B	A	B	B
EXAMPLE 4	3	1	3BK	MODIFIED MACHINE 1	A	A	A	B	A
COMPARATIVE EXAMPLE 2	1	NONE	3BK	MODIFIED MACHINE 1	D	B	D	D	D
COMPARATIVE EXAMPLE 3	1	4	4BK	MODIFIED MACHINE 1	B	B	D	C	B
COMPARATIVE EXAMPLE 4	3	5	7BK	MODIFIED MACHINE 1	B	B	D	C	B
EXAMPLE 5	1	1	5BK	MODIFIED MACHINE 2	A	A	A	B	A
EXAMPLE 6	2	6	2BK	MODIFIED MACHINE 2	B	B	A	B	B
EXAMPLE 7	2	6	6BK	MODIFIED MACHINE 2	B	B	A	B	B
EXAMPLE 8	4	5	8BK	MODIFIED MACHINE 2	B	B	A	B	B
EXAMPLE 9	4	5	9BK	MODIFIED MACHINE 2	B	B	A	B	B
EXAMPLE 10	4	5	11BK	MODIFIED MACHINE 2	B	B	A	B	B
COMPARATIVE EXAMPLE 5	1	NONE	4BK	MODIFIED MACHINE 2	D	A	D	D	D
COMPARATIVE EXAMPLE 6	1	1	10BK	MODIFIED MACHINE 2	B	B	D	C	B
EXAMPLE 11	1	1	12BK	MODIFIED MACHINE 2	B	B	B	C	B
EXAMPLE 12	1	1	13BK	MODIFIED MACHINE 2	B	B	A	B	B

[0269] From Table 3, it is obvious that the combinations of electrophotographic photoconductors and developing agents according to the present invention (Example) provide images higher in quality and exhibit excellent cleaning properties compared with the combination according to the Comparative Examples.

[0270] «Evaluation of Color Difference»

 Using a combination of developing agent groups, photoconductors, and mass-adding bodies shown in Table 4 (Example 13, and Comparative Examples 7 and 8), and a color copying machine shown in FIG. 7, evaluation was performed. The developing devices of Y/M/C/Bk were arranged around the laminated-type photoconductor, and the colors were developed on the photoconductors, respectively. Then, the developed color images were transferred to a transfer material (paper) to thereby form a full-color image. The cleaning of the photoconductors were performed by the blade cleaning method. The fixation of the image was performed using a heating fixing device of pressure-contact type.

[0271] The evaluation was carried out by printing on 1000 sheets at a 25% full-color pixel ratio under the high-temperature high-humidity environment of 30°C/80%RH, and the color difference between an image on the first sheet and an image on the 1000th sheet was evaluated. The color difference was evaluated by the following method.

[0272] That is, colors of a corresponding solid image

portion of secondary colors (red, blue, and green) on each image was measured by "Macbeth Color-Eye 7000", and the color difference was calculated using the CMC (2:1) color difference equation.

[0273] The color difference obtained by the CMC (2:1) color difference equation has a smaller value as the color difference is smaller. When the color differences is not greater than 5, it means that a change in the color tint of an image is at an acceptable level. The obtained results are shown in Table 4.

[0274]

[Table 4]

EXAMPLE/ COMPARATIVE EXAMPLE	ELECTRO- PHOTOGRAPHIC PHOTO- CONDUCTOR NO.	DEVELOPING AGENT GROUP	MASS ADDITIVE	COLOR DIFFERENCE	HALFTONE UNEVENNESS
EXAMPLE 13	1	DEVELOPING AGENT 1BK TO DEVELOPING AGENT 1C	1	1	A
COMPARATIVE EXAMPLE 7	3	DEVELOPING AGENT 4BK TO DEVELOPING AGENT 4C	1	7	B
COMPARATIVE EXAMPLE 8	1	DEVELOPING AGENT 1BK TO DEVELOPING AGENT 1C	NONE	3	C

[0275] From Table 4, it is obvious that the combination of the electrophotographic photoconductor and the developing agents according to the present invention (Examples) are much smaller in color difference and unevenness of halftone than the combination according to the Comparative Examples.

[0276]

[Effect of the Invention] By the present invention, it was possible to provide an image forming apparatus and an image forming method in which a high-quality image can be obtained, cleaning property is excellent and the color difference between an image formed at an early stage of development and an image formed after runnings is small. Further, it was possible to provide an eletrophotographic photoconductor used in the image forming apparatus.

[Brief Description of Drawings]

[FIG. 1] This is a sectional view of a photoconductor drum having a mass additive inserted therein.

[FIG. 2] This is a diagram schematically showing the arrangement of an electrophotographic printer as an example of an image forming apparatus.

[FIG. 3] This is a sectional view schematically showing the construction of a process cartridge removably mounted in the image forming apparatus.

[FIG. 4] This is a diagram schematically showing one form of a charging roller as a contact charging section.

[FIG. 5] This is a diagram showing the arrangement of a

magnetic brush charging device.

[FIG. 6] This is a diagram showing the relationship between an AC bias voltage applied by the charging device and a charge potential.

[FIG. 7] This is a diagram showing the arrangement of a color copying machine.

[Explanation of Reference Numeral]

- 1 electrophotographic photoconductor drum
- 2 charging roller (charging section)
- 3 laser scanner (exposure section)
- 4 developing unit (developing section)
- 5 cassette
- 6 paper feed roller

Continued from front page

(51) Int. Cl.7	Identification mark	FI	
		G03G	9/08 381

Theme code (reference)

F term (reference)	2H005 AA01 AB21 AB03 AB06 CA04
	DA07 DA10 EA05 FA02
	2H068 AA21 AA54 AA60
	2H200 GA23 GA44 GA47 GB12 HA02
	HA21 HA28 HB12 HB14 HB17
	JA01